



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduard Westphal

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
DISCÓTICOS FOTO-ISOMERIZÁVEIS**

Florianópolis / SC
2009

Eduard Westphal

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
DISCÓTICOS FOTO-ISOMERIZÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

**Florianópolis / SC
2009**

Eduard Westphal

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
DISCÓTICOS FOTO-ISOMERIZÁVEIS**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 04 de março de 2009

Prof. Dr. Ademir Neves

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo
Orientador

Prof. Dr. Marcus C. M. Sá

Prof. Dr. Antonio L. Braga

Prof. Dr. Ademir Neves

Dedico este trabalho a minha família,
pois um homem sem a sua família não é
nada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Hugo Gallardo por todos os incentivos, contribuições, idéias, discussões científicas e ensinamentos, os quais foram de grande valia para o desenvolvimento deste trabalho bem como de minha formação como pesquisador.

Agradeço também a todos os integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Deise, Gilmar, Frizon, André, Edivandro, Japa, Marli, Estela, Neto. Obrigado pela amizade, pelas contribuições ao trabalho e por fazerem do laboratório um ambiente de trabalho descontraído, onde trabalhar é diariamente uma festa. Ao Rodrigo e ao Molin também ficam meus agradecimentos e que apesar de não estarem mais no laboratório sempre estão presentes de alguma forma.

Agradeço ainda ao professor Ivan Bechtold pelas contribuições, explicações e também pelas análises de XRD.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC que me ajudaram direta ou indiretamente durante a execução deste trabalho. Em especial a Central de Análises e os professores e técnicos responsáveis pelos aparelhos de IV, RMN, CHN, Raios-X, DSC, TGA, espectrômetros de absorção e fluorescência.

Aos professores Ademir Neves, Antônio Luiz Braga e Marcus Cesar Mandolesi Sá por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Em especial a toda a minha família pelo suporte a distância, sempre me dirigindo palavras positivas e reconfortantes. E principalmente por serem os responsáveis por eu estar aqui dando mais passo em minha vida.

E por fim, em especial a minha namorada Daniela, por seu companheirismo, apoio e amor em qualquer lugar deste mundo.

Se o experimento funcionou na primeira tentativa é porque algo saiu errado.

(Lei de Murphy)

Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.

(Thomas Edison)

RESUMO

Neste trabalho é descrito o planejamento, síntese e caracterização, além de estudos térmicos, ópticos e estruturais de uma nova série de moléculas com estrutura discótica contendo uma ligação do tipo azo ($N=N$) em seu centro. Todos os intermediários e produtos finais foram devidamente caracterizados por IV, RMN e ponto de fusão. Além disso, análises elementares foram efetuadas para as moléculas alvo. Os estudos térmicos foram realizados por MOLP, DSC e TGA, enquanto que a organização estrutural foi determinada por XRD com temperatura variável. Por fim, as propriedades ópticas foram determinadas a partir da técnica de espectrometria de absorção no UV-vis.

Das oito moléculas alvo preparadas, apenas duas apresentaram comportamento líquido-cristalino, sendo a mesofase caracterizada como hexagonal colunar. Outros compostos manifestaram um comportamento térmico complexo, permanecendo numa forma semicristalina após o resfriamento a partir do estado líquido. Além disso, todos apresentaram boa estabilidade térmica ($T_{dec.} = 341 - 403\text{ }^{\circ}\text{C}$). O estudo óptico, por sua vez, confirmou a presença da propriedade de foto-isomerização *trans-cis* em solução (clorofórmio) para todos os materiais preparados.

Palavras chaves: Cristais líquidos discóticos, azo compostos, foto-isomerização, XRD.

ABSTRACT

This work describes the planning, synthesis and characterization, besides the thermal, optical and structural studies of a new molecular series with discotic structure containing an azo linkage (N=N) in its center. All the intermediaries and final products were properly characterized by IR, NMR and melting points. Moreover, for the target molecules, elemental analysis was carried out. The thermal studies were carried out by DSC and TGA, while the structural organization was established by XRD with variable temperature. At last, the optical properties were determined by UV-vis absorption spectrometry technique.

Of the eight target molecules prepared, two of them showed liquid crystalline behavior, being the mesophase characterized as hexagonal columnar. Other compounds presented a complex thermal behavior, staying in a semi-crystalline form after cooling from the liquid state. Moreover, all compounds showed good thermal stability ($T_{\text{dec.}} = 341 - 403$ °C). The optical study confirmed the *trans-cis* photoisomerization property in solution (chloroform) for all prepared materials.

Keywords: Discotic liquid crystals, azo compounds, photoisomerization, XRD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Benzoato de colesterila	20
Figura 2 – Ilustração apresentando possíveis arranjos estruturais de compostos anfífilos, com a possibilidade de formação de estruturas mais complexas. a) Exemplos de moléculas anfífilas formadoras de mesofases liotrópicas; b) arranjo lamelar; c) secção de micela; d) secção de micela reversa; e) fase hexagonal.	21
Figura 3 – Representação da anisometria molecular em CLT calamíticos ($x \gg y, z$), e sua semelhança com a forma de uma caneta.	21
Figura 4 – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.	22
Figura 5 – Representação da anisometria molecular em CLT discóticos ($x, z \gg y$).....	23
Figura 6 – Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases mais usuais.....	23
Figura 7 – Diferença no empacotamento molecular em uma mesofase colunar ordenada e desordenada.	24
Figura 8 – Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar. ⁹	24
Figura 9 – Moléculas líquido-cristalinas não-convencionais: a) CLT hockey stick; b) CLT banana; c) CLT induzido por ligações de hidrogênio; d) Metalomesógenos; e) CLT em forma de V; f) CLT dimérico.	25
Figura 10 – Ilustração da alteração na estrutura molecular através da foto-isomerização reversível sob luz visível ou calor.	27
Figura 11 – Exemplos de azo compostos largamente empregados na indústria.	28
Figura 12 – a) Primeiros cristais líquidos de estrutura completamente conhecida; b) Primeiro cristal líquido contendo mesofase esméctica.....	28
Figura 13 – Exemplos de séries homólogas sintetizadas com o intuito de obter informações acerca das condições geradoras de mesomorfismo.	29
Figura 14 – Espectros de absorção no UV-vis para o isômeros <i>E</i> -azobenzeno (—) e <i>Z</i> -azobenzeno (---). Espectro retirado da referência 52.....	30
Figura 15 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azo compostos.	31
Figura 16 – Esquema simplificado do funcionamento de um MOLP.	32
Figura 17 – Exemplos de texturas observadas em MOLP: a) Textura fan-shaped de mesofase SmA; ⁵⁹ b) Textura broken fan-shaped de mesofase SmC; ⁵⁹ c) Textura schlieren de	

mesofase nemática; ¹⁸ d) Textura focal cônica de mesofase SmA; ²⁹ e) Textura da mesofase Col _h . ⁶¹	33
Figura 18 – Exemplo de uma curva de DSC de um composto líquido-cristalino. No aquecimento (—), transição do estado sólido para a mesofase SmC em 148 °C e para o líquido isotrópico em 192 °C. No resfriamento (---), transição do estado líquido para a mesofase em 191 °C, e solidificação em 129 °C. ⁶³	34
Figura 19 – Esquema simplificado do aparelho de XRD utilizado na análise de cristais líquidos.	36
Figura 20 – Foto do aparelho de XRD.	36
Figura 21 – Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal colunar. À direita, é observada a representação do parâmetro de cela (a).	37
Figura 22 – Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal retangular. À direita, é observada a representação dos parâmetros de cela (a e b).	38
Figura 23 – Moléculas-alvo planejadas.	40
Figura 24 – Análise dos produtos finais.	42
Figura 25 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 23 em DMSO-d ₆ (400 MHz).	43
Figura 26 – Espectro de massas para o composto 23.	44
Figura 27 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 26 em CDCl ₃ (400 MHz).	45
Figura 28 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 31 em CDCl ₃ (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do falso quadrupeto em 3,93 ppm.	47
Figura 29 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 35 em CDCl ₃ (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos em 7,33 ppm e do clorofórmio em 7,26 ppm.	48
Figura 30 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 38 em CDCl ₃ (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e também dos multipletes formados pela sobreposição dos picos das diferentes cadeias alifáticas. Observa-se ainda o sinal do clorofórmio e sinais do BHT.	50
Figura 31 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 41 em CDCl ₃ (400 MHz).	51
Figura 32 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 43 em CDCl ₃ (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do falso quintupeto em 3,91 ppm.	52
Figura 33 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 46 em CDCl ₃ (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do pico em 4,00 ppm.	54
Figura 34 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 49 em acetona-d ₆ (400 MHz).	55

- Figura 35 – Espectro de RMN- ^1H do composto 52 em piridina- d_5 (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também dos dois tripletos em 3,96 e 4,05 ppm. 56
- Figura 36 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo EST4 em benzeno- d_6 a 60 °C (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos em 9,36, 9,12, 7,15 e 6,84 ppm e do benzeno em 7,16 ppm. 58
- Figura 37 – Espectros de RMN- ^1H do composto EST4 mostrando a presença do isômero *cis*, cujos deslocamentos químicos são diferentes do isômero *trans*. Observa-se ainda efeito do solvente sobre os deslocamentos químicos do isômero *trans*. a) espectro em benzeno- d_6 na temperatura de 60 °C. b) espectro em clorofórmio deuterado à temperatura ambiente. 59
- Figura 38 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo EST8 em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e do clorofórmio em 7,26 ppm. 60
- Figura 39 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo EST12 em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e do clorofórmio em 7,26 ppm. 61
- Figura 40 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo AMD4 em clorofórmio deuterado (400 MHz). A baixa definição dos picos dificulta sua interpretação. 62
- Figura 41 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo AMD8 em clorofórmio deuterado (400 MHz). A presença de picos bastante alargados dificulta a caracterização do respectivo composto. 63
- Figura 42 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo AMD12 em clorofórmio deuterado (400 MHz). Nota-se a ausência de vários picos na região de baixo campo devido ao alargamento dos picos e também da supressão ocasionada pela grande quantidade de hidrogênios alifáticos. 64
- Figura 43 – Soluções gelificadas dentro dos tubos de RMN. Os compostos são o AMD4 (a esquerda), AMD8 (no centro) e AMD12 (a direita) sendo clorofórmio o solvente utilizado. 65
- Figura 44 – Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol a partir do heterociclo tetrazol e um cloreto de ácido. 65
- Figura 45 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo OXD4 em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe estão os hidrogênios dos anéis aromáticos e dos metilenos ligados ao oxigênio. 66
- Figura 46 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo OXD8 em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe observa-se os hidrogênios dos anéis aromáticos e o pico do clorofórmio em 7,26 ppm. 67
- Figura 47 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto EST4 (taxa de aquecimento: 10 °C min $^{-1}$). 69

Figura 48 – Difratoograma comparativo do composto EST4 nas temperaturas de 200 °C e 150 °C.	70
Figura 49 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto OXD4 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	70
Figura 50 – Difratoograma do composto OXD4 na temperatura de 170 °C. Para uma melhor visualização dos sinais de baixa intensidade, o eixo Y foi apresentado em escala logarítmica.	71
Figura 51 – Textura apresentada pelo composto AMD4 em MOLP, na temperatura de 224,9 °C, durante resfriamento com taxa de 1°C por minuto. Microfotografia com ampliação de 200X.	72
Figura 52 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto AMD4 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	72
Figura 53 – Difratoograma comparativo do composto AMD4 nas temperaturas de 215 °C e 100 °C.	73
Figura 54 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto OXD8 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	74
Figura 55 – Microfotografias tiradas em MOLP com ampliação de 100X. Texturas apresentadas pelo composto OXD8 na mesofase hexagonal colunar, após lento resfriamento a partir do líquido isotrópico. Taxa de resfriamento utilizado foi de 5 °C min ⁻¹ . a) 225,2 °C; b) 221,0 °C; c) 225,2 °C; d) 221,0 °C; e) 227,9 °C.	75
Figura 56 – Difratoograma do composto OXD8 na mesofase Col _h (temperatura de 150 °C). Na direita, o desenho da respectiva molécula, com detalhe para o diâmetro da estrutura rígida aromática (Ø _{Interno}) e o diâmetro molecular na sua forma mais estendida (Ø _{Externo}).	76
Figura 57 – Difratoograma do composto OXD8 na temperatura de 30 °C, apresentando a grande semelhança com o difratograma obtido a 150 °C.	77
Figura 58 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto AMD8 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	78
Figura 59 – Microfotografias tiradas em MOLP para o composto final AMD8 na temperatura da mesofase, apresentando texturas típicas de mesofase hexagonal colunar. Taxa de resfriamento utilizado foi de 1 °C min ⁻¹ . a) 205,3 °C com ampliação de 200X; b) 209,5 °C com ampliação de 100X. Nota-se, no canto inferior esquerdo, a completa extinção da luz devido a ausência de material líquido-cristalino; c) 209,5 °C com ampliação de 200X.	78
Figura 60 – Difratoograma do composto AMD8 na mesofase Col _h (temperatura de 200 °C). À direita, o desenho da respectiva molécula, com detalhe para o diâmetro da estrutura rígida aromática (Ø _{Interno}) e o diâmetro molecular na sua forma mais estendida (Ø _{Externo}).	79

Figura 61 – Difratoograma do composto AMD8 na temperatura de 30 °C, apresentando a grande semelhança com o difratograma obtido a 200 °C.	80
Figura 62 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto EST8 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	81
Figura 63 – Difratoograma comparativo do composto EST8 nas temperaturas de 140 °C e 30 °C.	81
Figura 64 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento/resfriamento para o composto EST12 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	82
Figura 65 – Difratoograma comparativo do composto EST12 nas temperaturas de 140 °C e 30 °C. As setas apontam para sinais de baixa intensidade na região de baixo ângulo.	83
Figura 66 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento/resfriamento para o composto AMD12 (taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹).	83
Figura 67 – Difratoograma comparativo do composto AMD12 nas temperaturas de 150 °C e 30 °C. As setas apontam para sinais de baixa intensidade na região de baixo ângulo.	84
Figura 68 – Espectros de absorção no UV-vis dos compostos finais, utilizando CHCl ₃ como solvente. As soluções foram mantidas no escuro por 48 horas para aumentar a proporção do isômero trans.	85
Figura 69 – Espectro de emissão da lâmpada utilizada para realizar a foto-isomerização.	88
Figura 70 – Gráficos apresentando a foto-isomerização dos respectivos produtos finais. Concentrações utilizadas são as mesmas apresentadas na tabela 3.	90
Figura 71 – Espectro de RMN- ¹³ C para o ácido 23 em DMSO-d ₆ (100 MHz).	95
Figura 72 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 26 em CDCl ₃ (100 MHz).	96
Figura 73 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 31 em CDCl ₃ (100 MHz).	99
Figura 74 – Espectro de RMN- ¹³ C para o ácido 35 em CDCl ₃ (100 MHz).	101
Figura 75 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 38 em CDCl ₃ (100 MHz). Os picos assinalados com X são atribuídos ao BHT. ⁸¹	103
Figura 76 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 41 em CDCl ₃ (100 MHz).	105
Figura 77 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 43 em CDCl ₃ (100 MHz).	106
Figura 78 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 46 em CDCl ₃ (100 MHz).	108
Figura 79 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 49 em Acetona-d ₆ (100 MHz).	110
Figura 80 – Espectro de RMN- ¹³ C para o composto 52 em DMSO-d ₆ a 90 °C (100 MHz). ..	112

Figura 81 – Espectro de RMN- ¹³ C para a molécula alvo EST4 em CDCl ₃ (100 MHz).	113
Figura 82 – Espectro de RMN- ¹³ C para a molécula alvo EST8 em CDCl ₃ (100 MHz).	115
Figura 83 – Espectro de RMN- ¹³ C para a molécula alvo EST12 em CDCl ₃ (100 MHz).	116
Figura 84 – Espectro de RMN- ¹³ C para a molécula alvo OXD4 em CDCl ₃ (100 MHz).	119
Figura 85 – Espectro de RMN- ¹³ C para a molécula alvo OXD8 em CDCl ₃ (100 MHz).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Transições e estabilidade térmica dos compostos finais.....	68
Tabela 2 – Dados e parâmetros obtidos em XRD para o composto OXD8 a 150 °C.....	76
Tabela 3 – Dados de absorção no UV-vis para os compostos finais dissolvidos em CHCl ₃	86

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ϵ_{max}	Absortividade molar máxima
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorção
\varnothing	Diâmetro
BHT	2,6-di-tert-butil-4-metilfenol
CHN	Análise elementar para os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio
CL	Cristais líquidos
CLL	Cristais líquidos liotrópicos
CLT	Cristais líquidos termotrópicos
Col	Fase colunar
Col _h	Fase colunar hexagonal
Col _r	Fase colunar retangular
Cr	Fase cristalina
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DMAP	<i>N,N</i> -Dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO-D6	Dimetilsulfóxido deuterado
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EtOH	Etanol
I	Líquido isotrópico
MCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico
MeOH	Metanol
MOLP	Microscópio óptico equipado com luz plano-polarizada
N	Fase nemática
N _D	Fase nemática discótica
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
p.f.	Ponto de fusão
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN- ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
Sm	Fase esmética

SmA	Fase esmética A
SmC	Fase esmética C
T	Temperatura
TBAB	Brometo de tetrabutilamônio
T _{dec.}	Temperatura de decomposição
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografia de camada delgada
TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Ultravioleta e visível
XRD	Difratometria de raio-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	19
1.2 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS	20
1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS	21
1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS	22
1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS NÃO-CONVENCIONAIS	25
1.6 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	26
1.7 AZO COMPOSTOS	27
1.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES	31
1.7.1 Microscópio óptico equipado com luz plano-polarizada (MOLP)	32
1.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	33
1.7.3 Difração de raio-x com temperatura variada (XRD)	34
2 OBJETIVOS	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 PLANEJAMENTO	40
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	41
3.2.1 Síntese e caracterização do núcleo rígido central	41
3.2.2 Síntese e caracterização dos intermediários fenólicos (26, 31 e 38)	44
3.2.2.1 4-dodeciloxifenol (26)	44
3.2.2.2 3,4-didodeciloxifenol (31)	45
3.2.3 Síntese e caracterização dos intermediários anilínicos (41, 43 e 46)	50
3.2.3.1 4-dodeciloxianilina (41)	50
3.2.3.2 3,4-didodeciloxianilina (43)	51
3.2.3.3 4-aminofenil-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (46)	52
3.2.4 Síntese e caracterização dos intermediários tetrazólicos (49 e 52)	54
3.2.4.1 5-(4-dodeciloxifenil)tetrazol (49)	54
3.2.4.2 5-(3,4-didodeciloxifenil)tetrazol (52)	55
3.2.5 Síntese e caracterização das moléculas alvo	57
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE MESOFASES E PROPRIEDADES TÉRMICAS	67
3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTO-ISOMERIZAÇÃO	85

4 CONCLUSÃO.....	92
5 SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	93
5.1 SÍNTESES.....	94
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

“Toda organização molecular que tenha como característica a combinação de ordem e fluidez”. Esta é a atual definição para os cristais líquidos (CL), também conhecidos como o quarto estado da matéria, que como tal, apresenta propriedades interessantes e únicas, inexistentes em outros estados físicos. Esta singularidade, presente apenas em determinados tipos de compostos, deriva de uma intersecção simultânea dos estados sólido e líquido, possuindo assim, como a definição acima afirma, tanto a fluidez dos líquidos quanto a organização e anisotropia óptica dos sólidos.¹ Diferentemente do que muitos acreditam, a aplicabilidade deste tipo de material não está restrita a indústria de *displays* (dispositivo sobre o qual informações ou imagens podem ser apresentadas visualmente), tendo um uso realmente abrangente que vai desde sensores químicos, elétricos, dispositivos luminescentes até sabões, detergentes, músculos e peles artificiais.²

Historicamente é sabido que boa parte da ciência foi, e ainda é, feita “acidentalmente”, sendo que com os cristais líquidos não foi diferente. Há pouco mais de 100 anos, mais precisamente em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer estudava o benzoato de colesterila (**1**) (figura 1) e, ao aquecer o composto, percebeu que o sólido fundia para um líquido turvo em 145,5 °C. Até então não havia novidade nenhuma. Porém ao continuar o aquecimento, Friedrich observou que o composto apresentava um segundo ponto de fusão em 178,5 °C, onde o líquido turvo tornava-se transparente.³ Friedrich, intrigado, enviou amostras do composto para Otto Lehmann, um físico alemão, que ao analisar o líquido turvo em um microscópio óptico equipado com luz polarizada (artefato este de sua autoria), concluiu que o líquido turvo possuía comportamento semelhante a cristais, originando o termo “Cristal Líquido”.⁴

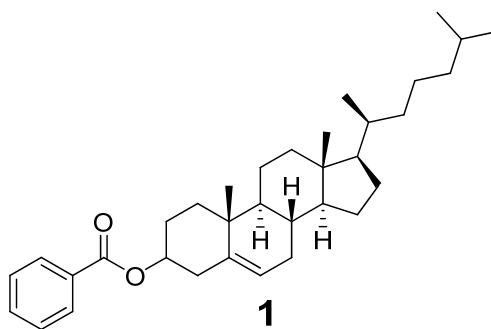


Figura 1 – Benzoato de colestera

Por definição, as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas *mesógenos*, enquanto que as fases existentes entre a sólida e líquida são designadas por *mesofases*.

1.2 CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Atualmente, existe uma enormidade de tipos de CLs, porém estes todos se enquadram em duas grandes classes: os cristais líquidos liotrópicos (CLL) e os termotrópicos (CLT). Os CLL possuem como unidade fundamental a micela, constituída por agregados de moléculas anfífilas, ou seja, uma pequena parte polar (hidrofílica) e uma grande cauda apolar (hidrofóbica) (**2**, **3** e **4**). A formação das mesofases é dependente da sua concentração, como também do solvente utilizado e da temperatura da solução. Portanto, em certas condições, as micelas podem se auto-organizar formando estruturas que podem ser bastante complexas (figura 2).

Já os cristais líquidos termotrópicos, onde se enquadra o CL descoberto por Friedrich Reinitzer e também os materiais a serem desenvolvidos neste trabalho, apresentam a molécula como unidade fundamental para a ocorrência de uma mesofase, sendo que formação de mesofases é dependente apenas da temperatura.¹ Estes, por sua vez, subdividem-se em vários grupos, dentre os quais, os mais conhecidos são os CLT calamíticos e os discóticos.

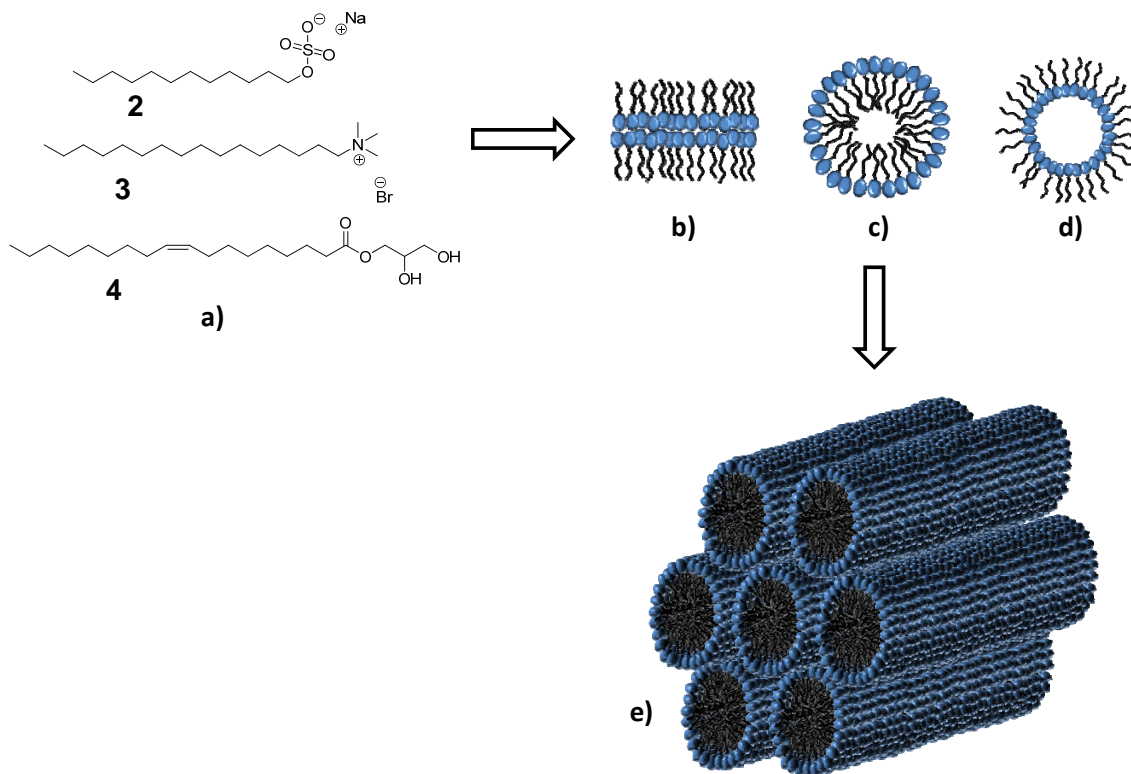


Figura 2 – Ilustração apresentando possíveis arranjos estruturais de compostos anfífilos, com a possibilidade de formação de estruturas mais complexas. a) Exemplos de moléculas anfífilas formadoras de mesofases liotrópicas; b) arranjo lamelar; c) secção de micela; d) secção de micela reversa; e) fase hexagonal.

1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

Os CLT calamíticos são formados por moléculas contendo um núcleo rígido alongado seguido de cadeias flexíveis (**5**), apresentando uma anisometria geométrica (eixo $x \gg y$ e z) similar a de uma caneta (figura 3).

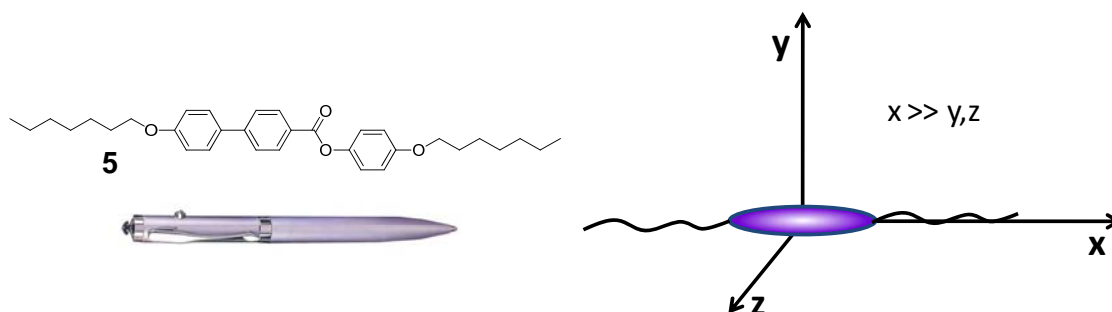


Figura 3 – Representação da anisometria molecular em CLT calamíticos ($x \gg y, z$), e sua semelhança com a forma de uma caneta.

Como já comentado anteriormente, o diferencial dos CLs em relação aos outros estados da matéria, reside na existência de uma mesofase fluida e organizada. Existem vários tipos de mesofase, as quais dependem diretamente do tipo de estrutura molecular dos mesógenos, sendo possível a existência de mais de uma mesofase num mesmo composto. Os CLT calamíticos apresentam mais comumente três tipos de mesofases, as quais estão apresentadas na figura 4. A fase nemática (N) possui a estrutura mais simples de todas, sendo a mais desordenada e caracterizando-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas, além de ausência de qualquer ordem posicional. As fases esmélicas (Sm) por sua vez, são sensivelmente mais organizadas que a nemática, possuindo certa ordem posicional (formação das camadas), o que leva a um aumento na viscosidade do material líquido-cristalino em comparação com a mesofase nemática. A mesofase esmélica A (SmA) é a mais simples dentre as mesofases esmélicas. Nesta, os longos eixos moleculares estão orientados, em média, de maneira perpendicular aos planos formados pelas camadas. Caso ocorra uma leve inclinação deste eixo orientacional, outra mesofase é obtida, a esmélica C (SmC). É importante ressaltar que caso exista mais de uma mesofase, a ordem delas será sempre seguindo um aumento na entropia do sistema, ou seja, uma mesofase mais organizada como a SmC será sucedida pela N por exemplo.

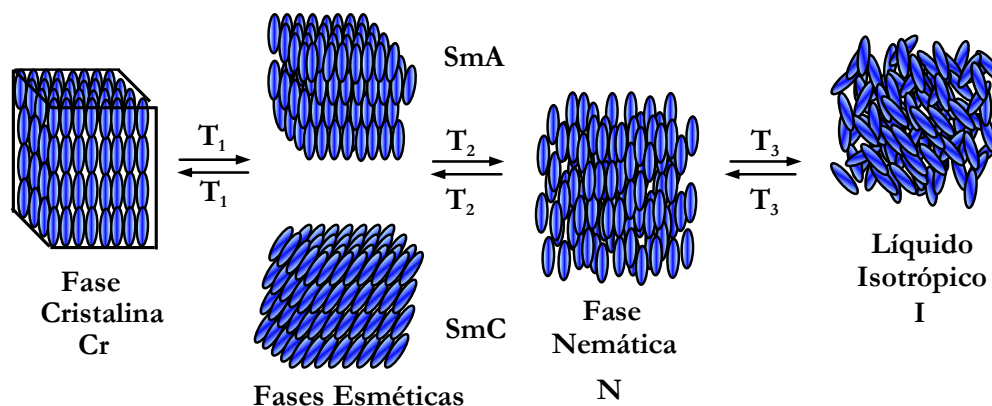


Figura 4 – Representação do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.

1.4 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS

Os CLT discóticos, descobertos em 1977 por Chandrasekhar,⁵ quase 90 anos após os calamíticos, também são formados por um núcleo rígido central, geralmente planar, e com

tipicamente 6 ou 8 cadeias flexíveis nas periferias (6). A diferença é que a anisometria geométrica formada, como o próprio nome já indica, assemelha-se a de um disco (figura 5), onde agora os eixos x e z são muito maiores do que o eixo y .

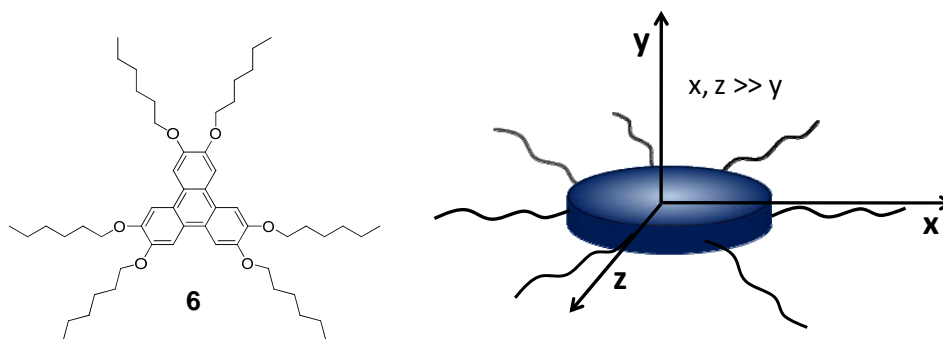


Figura 5 – Representação da anisometria molecular em CLT discóticos ($x, z \gg y$).

O comportamento térmico dos CLT discóticos é semelhante aos calamíticos, porém o arranjo estrutural nas mesofases é diferente, naturalmente devido à discrepância entre a forma de ambos. Novamente três são as mesofases mais usuais, sendo a fase Nemática Discótica (N_D) a menos ordenada, de modo que as moléculas possuem apenas uma ordem orientacional. Seguindo uma diminuição na entropia e aparecimento de uma ordem posicional, as moléculas tendem a formar colunas, gerando então as fases colunares (Col), as quais podem ser retangulares (Col_r) ou hexagonais (Col_h), dependendo de como as colunas formadas se arranjam mutuamente (figura 6).

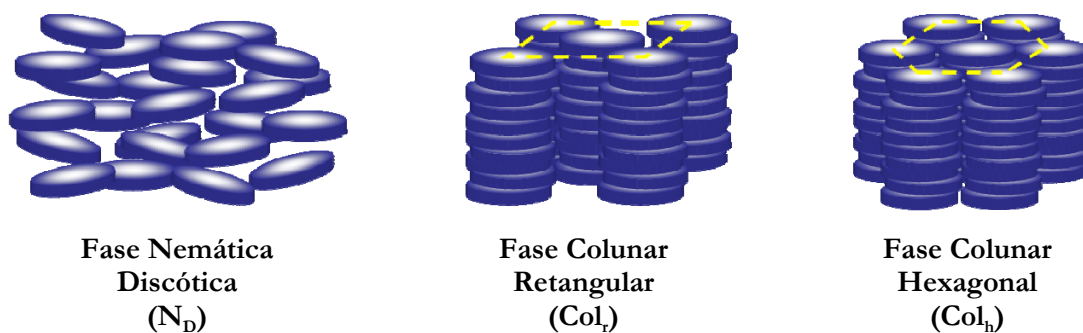


Figura 6 – Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases mais usuais.

As mesofases colunares podem ainda ser subdivididas em mais dois grupos, dependendo da ordem existente nas colunas. Caso seja observada uma ordem de longo

alcance, a mesofase é dita ordenada. Porém, na ausência de uma periodicidade no empacotamento molecular, a mesofase é nomeada desordenada (figura 7).

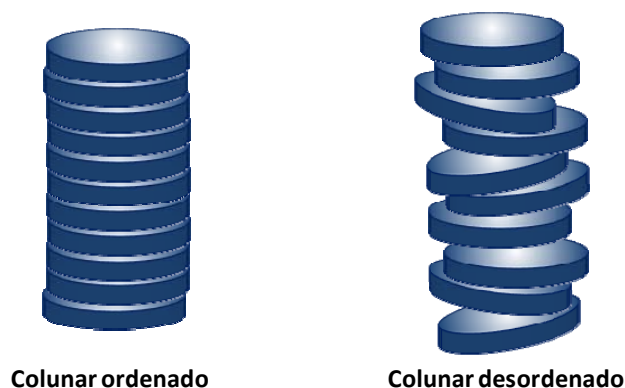


Figura 7 – Diferença no empacotamento molecular em uma mesofase colunar ordenada e desordenada.

Atualmente os cristais líquidos discóticos vêm ganhando grande atenção na área de dispositivos eletrônicos orgânicos.⁶⁻¹¹ A auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos está em torno de 3,5 Å, originando uma forte interação entre orbitais moleculares.¹⁰ Esta interação denominada de π -stacking leva a formação de uma banda de condução, conforme apresentado esquematicamente na figura 8. Deste modo, materiais que possam gerar mesofases discóticas colunares têm sido confirmados como ótimos transportadores de cargas, melhores do que qualquer outro material orgânico.¹² De fato, estes materiais podem ser comparados a verdadeiros nanofios, onde existe um canal condutor interno (centro aromático) rodeado por uma camada isolante (cadeias alifáticas periféricas).^{13,14} Conseqüentemente, a pesquisa destes mesógenos tem aberto portas para aplicações em condutores unidimensionais,^{6,12} OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz),¹¹ células fotovoltaicas^{8,15} e transistores orgânicos de efeito de campo.^{16,17}

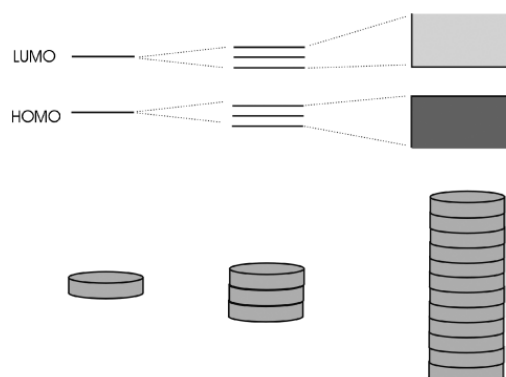


Figura 8 – Formação de uma banda de condução devido ao empacotamento colunar.⁹

1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS NÃO-CONVENCIONAIS

Nos últimos anos, é crescente o interesse no planejamento e síntese de cristais líquidos termotrópicos com formas não-convencionais, dentre estes se destacam moléculas com centros curvados na *forma de bastão de Hóquei*¹⁸ (7), *forma de banana*¹⁹ (8), cristais líquidos induzidos por ligações de hidrogênio²⁰ (9), metalomesógenos²¹ (10), centro curvado na *forma de V*²² (11) e dímeros²³ (12) (figura 9). Outras formas ainda muito interessantes têm surgido ultimamente.^{2,24-26}

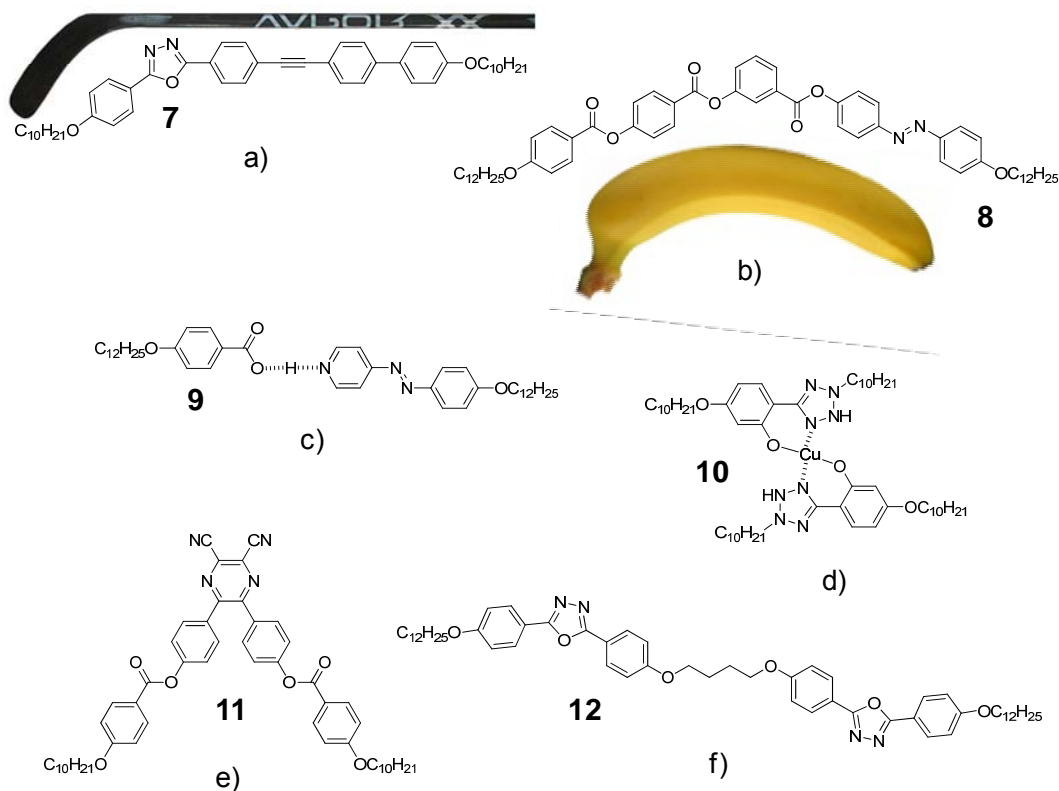


Figura 9 – Moléculas líquido-cristalinas não-convencionais: a) CLT hockey stick; b) CLT banana; c) CLT induzido por ligações de hidrogênio; d) Metalomesógenos; e) CLT em forma de V; f) CLT dimérico.

Essas formas não-convencionais vêm ganhando atenção devido a peculiaridades nas suas propriedades, um grande exemplo disso são os cristais líquidos termotrópicos do tipo banana. Estas moléculas podem se organizar de tal modo que moléculas aquirais gerem mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas.²⁷ O fato é que até então, este tipo de propriedade era inerente apenas a cristais líquidos contendo centros estereogênicos.

1.6 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Além da propriedade intrínseca de auto-organização, que já faz dos cristais líquidos materiais de grande aplicabilidade e importância, existe outro motivo que faz estes materiais receberem tanta atenção e importância no meio científico e industrial: a sua fácil, grande e variada forma de funcionalização.

Um exemplo já bastante explorado é a incorporação da luminescência a cristais líquidos, sendo esta realizada através da síntese de moléculas altamente conjugadas eletronicamente²⁸⁻³⁰ ou pela complexação com metais lantanídeos,^{31,32} por exemplo. Existem vários tipos de luminescência, sendo variável o método de excitação do material. Caso a excitação seja realizada por fótons, a luminescência passa então a ser denominada de fotoluminescência. Nos cristais líquidos, assim como nas moléculas orgânicas, a luminescência é gerada por transições eletrônicas entre os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante).³³

A presença de cargas em um cristal líquido pode dar origem a outro tipo de funcionalização do respectivo material, os chamados cristais líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são conhecidos por apresentarem baixa pressão de vapor e poderem substituir solventes orgânicos voláteis em reações orgânicas diversas, atuando até mesmo como catalisadores. Aliados com a propriedade de auto-organização dos cristais líquidos, podem apresentar aplicações em áreas diversas como em materiais condutores de íons, meios reacionais organizados e materiais funcionais nanoestruturados provenientes de uma auto-associação iônica.³⁴

A inserção de vários grupos funcionais que possam gerar ligações de hidrogênio intermoleculares pode ajudar na obtenção de cristais líquidos com propriedades de organogéis. Ainda existe alguma incerteza no que se refere as exigências estruturais para formação deste tipo de associação supramolecular, mas vários casos de cristais líquidos formadores de fibras e géis orgânicos em soluções apolares são encontrados na literatura.^{35,36} Algumas das aplicações deste tipo de materiais incluem a limpeza e conservação de obras de arte,³⁷ cosméticos, biocatálise, biomembranas miméticas, produção de estruturas extremamente porosas (aerogéis) além de várias outras aplicações.^{36,38}

A inserção de grupos funcionais azo ($-N=N-$) e/ou azoxi ($-N=N^+O^-$) em um mesógeno, abre portas para um controle estrutural molecular, através da interessante característica de foto-isomerização *cis-trans* reversível dos respectivos grupos.³⁹⁻⁴¹ Deste

modo, através da simples irradiação de um feixe luminoso de determinada região do espectro visível, um cristal líquido pode perder momentaneamente suas propriedades, sendo estas restauradas através de irradiação em outro comprimento de onda (figura 10). Isto permite um excelente controle sobre suas propriedades, gerando um CL com as propriedades de um *optical switch*. Este tipo de material foto-isomerizável tem recebido muita atenção devido a aplicações nas áreas de óptica não-linear,⁴² dispositivo óptico de armazenamento de dados,⁴³ sensores químicos,⁴⁴ interruptores foto-químicos,⁴⁵ catalisadores com atividade foto-regulável⁴⁶ e motores moleculares.^{47,48}

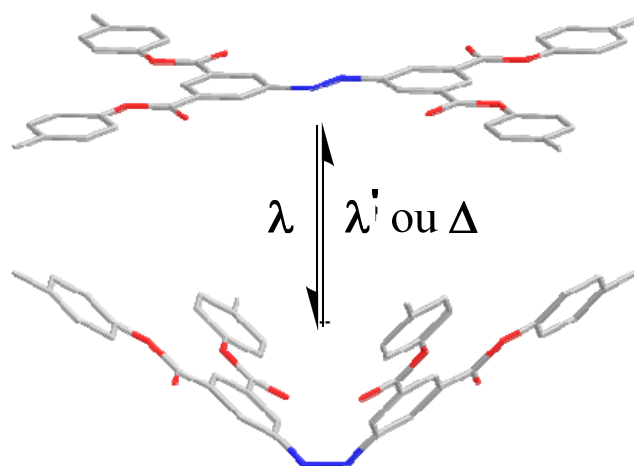


Figura 10 – Ilustração da alteração na estrutura molecular através da foto-isomerização reversível sob luz visível ou calor.

1.7 AZO COMPOSTOS

Azo compostos é uma classe de compostos já muito utilizada, tendo sua principal aplicação voltada para a indústria de corantes, com ênfase em pigmentos para roupas, alimentos, pintura e até impressão.⁴⁹ Entre suas vantagens, reside o fato de que suas características podem ser facilmente adaptadas de acordo com os grupos substituintes em sua estrutura. Outro exemplo de sua larga aplicação são os corantes ácido-base, muito empregados em análises químicas. Na figura 11 são apresentados alguns exemplos de azo compostos muito conhecidos e utilizados de um modo geral.

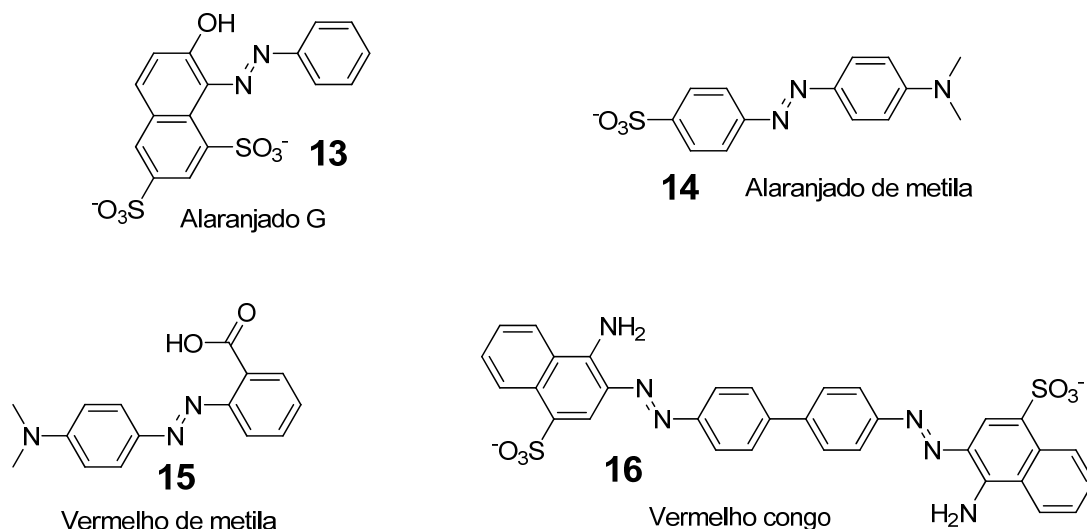


Figura 11 – Exemplos de azo compostos largamente empregados na indústria.

Em relação aos materiais líquido-cristalinos, os azo compostos, como também os azoxi compostos, possuem uma grande história. Na época da descoberta dos cristais líquidos, em 1888, a estrutura do primeiro mesógeno descrito ainda não era completamente elucidada, o que veio a acontecer apenas após 1932. Deste modo, os primeiros cristais líquidos com a estrutura completamente conhecida foram sintetizados em 1890 por Gatterman, sendo o p-azoxianisol (**17**) e o p-azoxifenetol (**18**) as respectivas moléculas (figura 12a). Em seguida, Vorländer e colaboradores sintetizaram o primeiro cristal líquido contendo mesofase esmética, o 4,4'-azoxibenzoato de dietila (**19**) (figura 12b). Com isso, várias moléculas derivadas de azo e azoxi compostos começaram a ser sintetizadas (figura 13), e deste modo, concluiu-se que o mesomorfismo era gerado devido a anisometria geométrica das moléculas em questão.⁵⁰

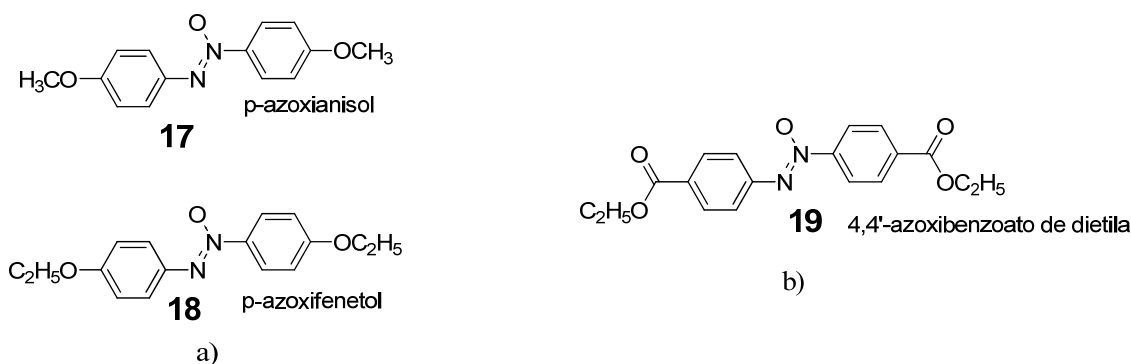


Figura 12 – a) Primeiros cristais líquidos de estrutura completamente conhecida; b) Primeiro cristal líquido contendo mesofase esmética.

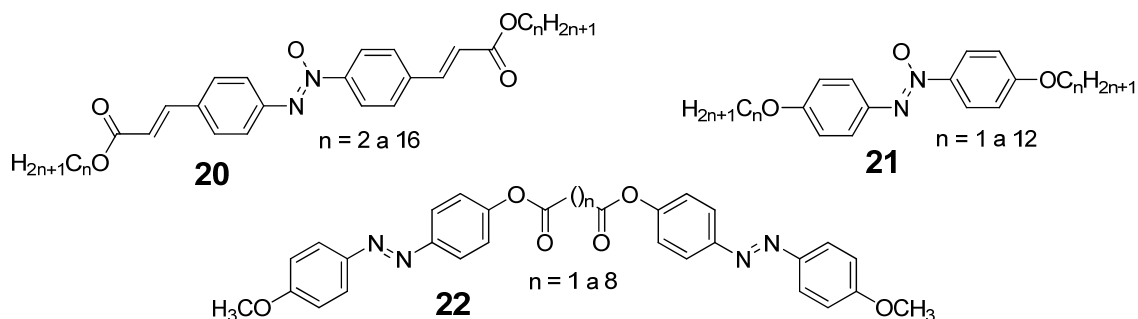


Figura 13 – Exemplos de séries homólogas sintetizadas com o intuito de obter informações acerca das condições geradoras de mesomorfismo.

Como já comentado anteriormente, além da já bem conhecida característica de cromóforo, os azo compostos têm chamado crescentemente a atenção por outra característica intrínseca, a sua foto-isomerização reversível *trans-cis-trans*. Este interessantíssimo comportamento está relacionado intimamente com seu espectro de absorção no UV-vis. Como exemplificado para o azobenzeno na figura 14, este tipo de composto apresenta 3 bandas bem definidas. A primeira delas, na região de 230 nm, refere-se a transição eletrônica π (ligante) - π^* (antiligante) do anel benzênico. A segunda banda e de maior intensidade, corresponde a transição permitida por simetria entre os orbitais azo $\pi - \pi^*$, localizada em 314 nm para o *trans*-azobenzeno ($\epsilon_{\text{max}} \approx 17000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e em 280 nm para o *cis*-azobenzeno ($\epsilon_{\text{max}} \approx 5100 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A terceira banda em torno de 440 nm, cuja intensidade é bastante inferior as demais, está relacionada a uma transição proibida por simetria entre os orbitais azo n (não-ligante) - π^* ($\epsilon_{\text{max}} \approx 500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o isômero *trans* e $\epsilon_{\text{max}} \approx 1500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o *cis*).⁵¹

É interessante notar que esta grande diferenciação nos valores de absortividade molares para os isômeros em questão está ligada a geometria adquirida pela molécula. No caso da transição permitida por simetria $\pi - \pi^*$, a grande diminuição do valor do ϵ_{max} é ocasionada pela perda na planaridade molecular no isômero *cis*, onde devido a um efeito estérico dos hidrogênios benzênicos, as ligações C-N são rotacionadas $62,0^\circ$ e a ligação N=N torcida por $4,2^\circ$.⁵² De modo análogo, no caso da banda de transição proibida por simetria $n - \pi^*$, devido as maiores distorções do plano para o isômero *cis*, este apresenta uma maior fuga da proibição, apresentando um maior ϵ_{max} .^{41,51,52}

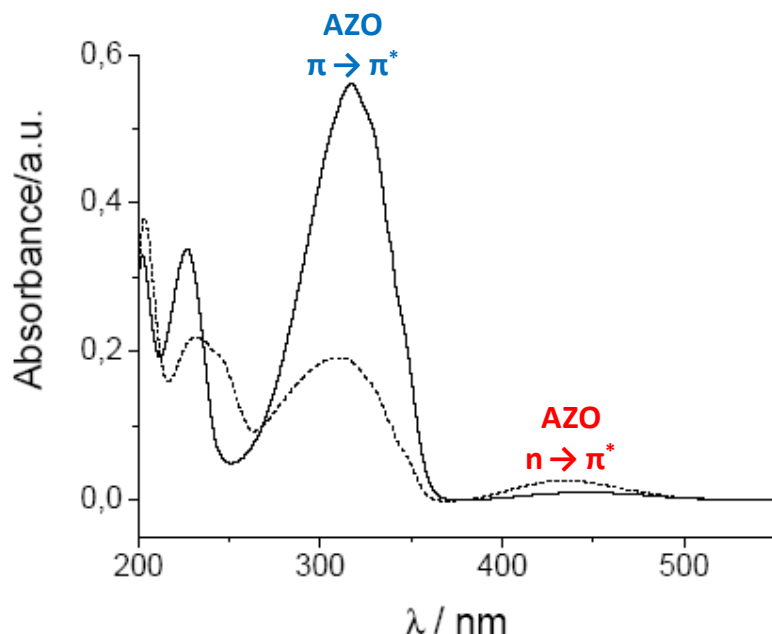


Figura 14 – Espectros de absorção no UV-vis para o isômeros *E*-azobenzeno (—) e *Z*-azobenzeno (- - -). Espectro retirado da referência 53.

Com relação ao mecanismo de foto-isomerização, existem duas propostas para tal transformação molecular (figura 15). Na primeira delas, similar ao verificado com os estilbenos,⁵⁴ ocorre uma rotação da ligação N=N, acompanhada de clivagem da ligação π , a qual é restaurada após completada a rotação. Já no segundo caso, parecido com o que ocorre com as iminas,⁵⁵ existe uma inversão no ângulo da ligação CNN, passando por um intermediário quase linear, onde a hibridização de um dos nitrogênios passa de sp^2 para sp . Ainda não existe uma elucidação completa do mecanismo de isomerização, porém há uma grande concordância de que ambos mecanismos são competitivos, sendo um ou outro mais favorecido dependendo das condições, do meio reacional e da própria estrutura molecular. Além da foto-isomerização, a reação reversa (*cis-trans*), pode ser realizada termicamente, visto que a forma *trans* é termodinamicamente mais estável.^{41,51-53,56}

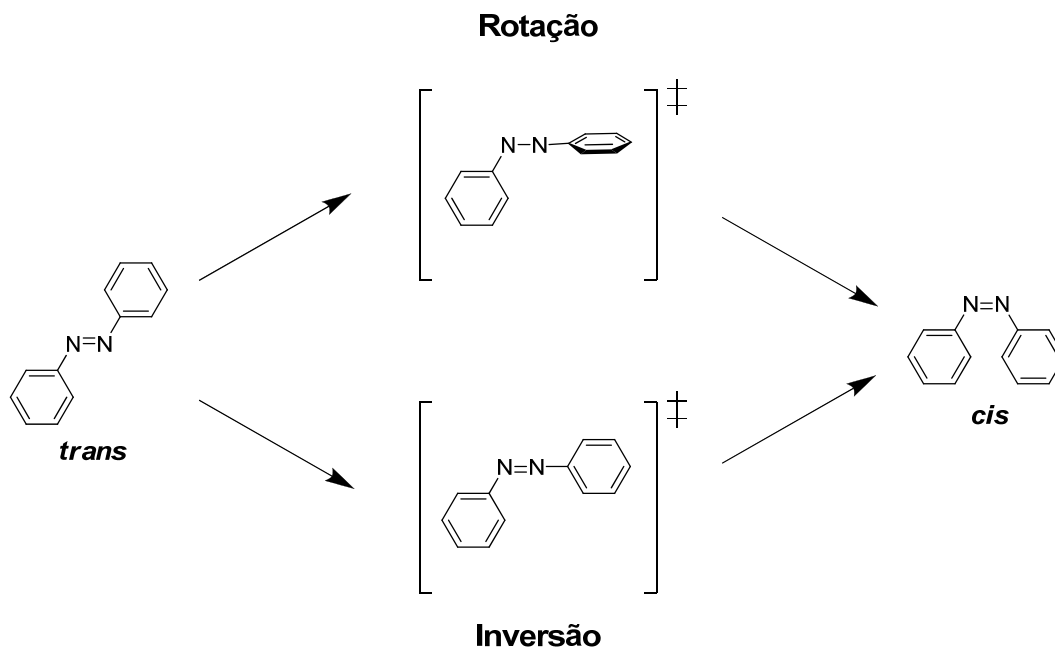


Figura 15 – Representação dos possíveis mecanismos de isomerização para os azo compostos.

O termo azo compostos é um termo ainda muito utilizado, porém a nomenclatura vem sendo substituída pelo termo diazeno. Deste modo, o azobenzeno passa a ser chamado de 1,2-difenildiazeno. Do mesmo modo, as designações *cis* e *trans*, vêm sendo alteradas por *Z* e *E* respectivamente (siglas advindas do alemão *zusammen* que quer dizer junto, e *entgegen* referente a contra, contrário). Neste trabalho, porém, optou-se pela manutenção da nomenclatura clássica.

1.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES

A fim de se obter informações e determinar o tipo de organização molecular dos mesógenos nas mesofases, análises como microscopia óptica de luz plano-polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-X com temperatura variada (XRD) são essenciais. Abaixo, cada técnica será resumidamente descrita, apresentando a sua utilidade particular no estudo das mesofases. Outras técnicas como a ressonância magnética nuclear (RMN) em estado sólido também são ferramentas poderosas no estudo de dinâmicas moleculares das mesofases, porém estas não serão descritas, visto a não utilização no respectivo trabalho.

1.7.1 Microscópio óptico equipado com luz plano-polarizada (MOLP)

Esta é uma técnica simples e bastante poderosa na detecção de materiais líquido-cristalinos, sendo inclusive a técnica utilizada por Lehmann no estudo do primeiro cristal líquido descoberto, o benzoato de colesterila. Auxiliando também na identificação do tipo de arranjo molecular existente na mesofase, este método está fundamentado no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos e os cristais líquidos, apresentam a propriedade de birrefringência, desviando o plano da luz polarizada ao atravessar o material.^{57,58}

Como esquematicamente apresentado na figura 16, a luz emitida por uma fonte é inicialmente polarizada através de um polarizador. A luz polarizada atravessa então o material a ser estudado, passando em seguida por outro polarizador, chamado analisador e que está configurado em um ângulo de 90° com relação ao primeiro. No caso de materiais isotrópicos como os líquidos, onde não existe o desvio da luz polarizada, a luz é completamente extinguida no analisador. Porém, no caso de materiais anisotrópicos, a luz é desviada e conseqüentemente não extinta, chegando enfim ao observador.

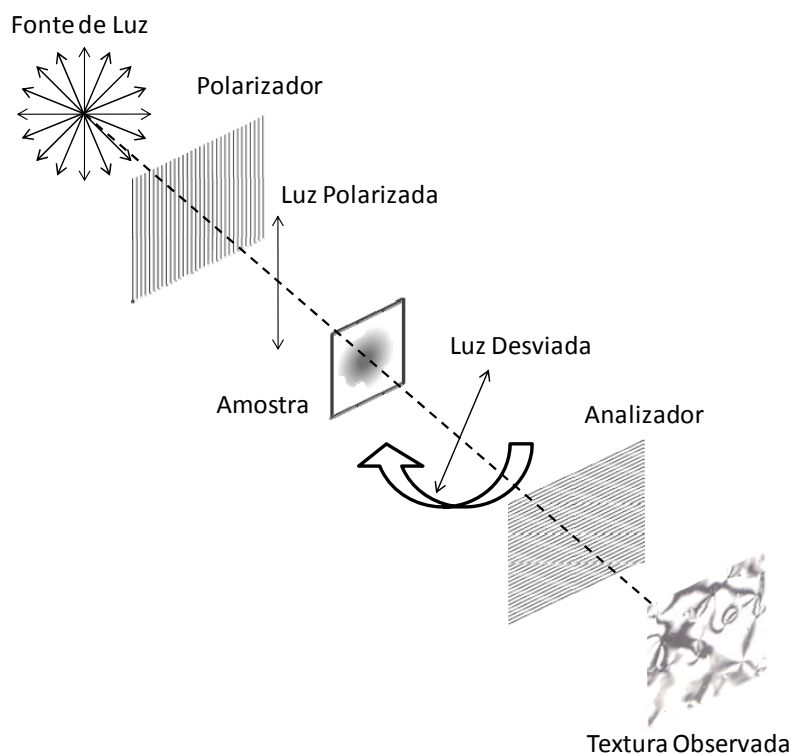


Figura 16 – Esquema simplificado do funcionamento de um MOLP.

Durante as transições de fases, normalmente os cristais líquidos não assumem uma configuração completamente homogênea, ocorrendo defeitos e deformações. Estes defeitos e deformações geram texturas, as quais são indicativas do tipo de mesofases formadas.^{59,60} Na figura 17, estão apresentadas algumas texturas formadas em determinadas mesofases. Apesar da grande utilidade do MOLP, a análise das texturas obtidas é um tanto subjetiva, podendo gerar discordâncias. Deste modo, para uma completa elucidação, este método deve ser usado em conjunto com as técnicas de DSC e XRD.

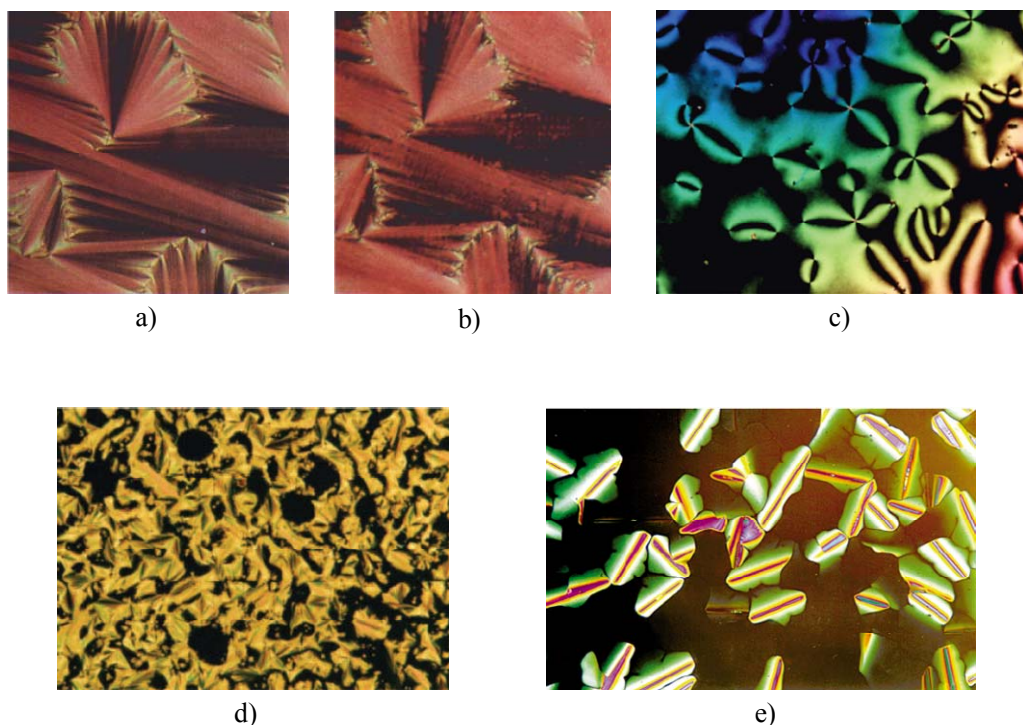


Figura 17 – Exemplos de texturas observadas em MOLP: a) Textura fan-shaped de mesofase SmA;⁵⁹ b) Textura broken fan-shaped de mesofase SmC;⁵⁹ c) Textura schlieren de mesofase nemática;¹⁸ d) Textura focal cônica de mesofase SmA;²⁹ e) Textura da mesofase Col_h.⁶¹

1.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de varredura, um porta-amostra contendo o material a ser analisado e outro contendo um material de referência são aquecidos simultaneamente. Durante o aquecimento (ou resfriamento) qualquer evento químico ou físico em que a amostra absorva ou libere energia, deve ser compensado pela referência de modo que o equilíbrio seja mantido através de um deslocamento da linha de base.⁶² Essa diferença no fluxo de calor é

analisada pelo aparelho gerando sinais referentes a transições endo ou exotérmicas. O resultado é uma curva de DSC como a apresentada na figura 18, onde o eixo X é referente à temperatura em questão, e o eixo Y o fluxo de calor no sistema.

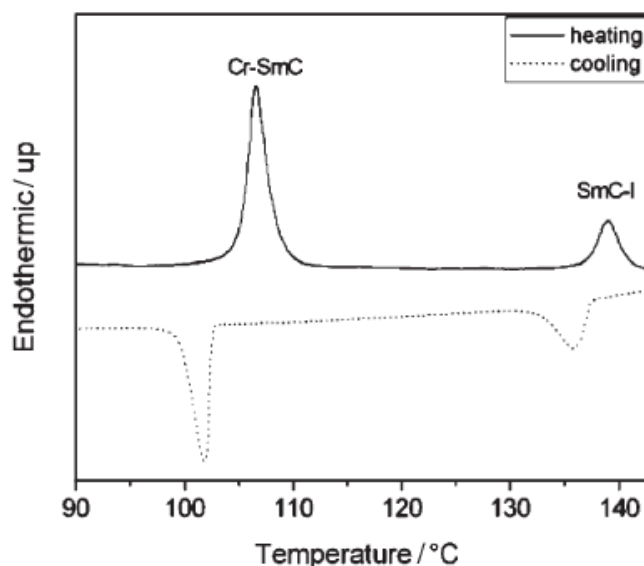


Figura 18 – Exemplo de uma curva de DSC de um composto líquido-cristalino. No aquecimento (—), transição do estado sólido para a mesofase SmC em 107 °C e para o líquido isotrópico em 138 °C. No resfriamento (....), transição do estado líquido para a mesofase em 138 °C, e solidificação em 129 °C.⁶³

A partir de uma curva de DSC, duas informações preciosas são obtidas: a temperatura em que as transições ocorrem, e a energia envolvida nelas (valor referente a área do sinal). Quanto maior for o valor da energia envolvida em uma transição, maior a mudança na ordem molecular do material durante a transição de fase. Deste modo, a transição do estado sólido para a mesofase tende a ter valores energéticos maiores, na ordem de 20 – 100 kJ mol⁻¹, enquanto que para a transição de uma mesofase para outra, ou ainda para o líquido isotrópico, a energia envolvida é menor, na ordem de 1 - 10 kJ mol⁻¹.⁶⁴

1.7.3 Difração de raio-x com temperatura variada (XRD)

A difração de raio-x com temperatura variada é uma técnica bastante útil e que traz informações muito interessantes e importantes relacionadas à organização molecular na mesofase, ajudando a esclarecer várias questões, as quais não são respondidas com clareza a partir das outras técnicas já citadas. A técnica voltada para materiais líquido-cristalinos é semelhante à empregada em cristais, onde a peça chave é a lei de Bragg. Esta lei afirma que

quando uma amostra cristalina é irradiada por um feixe de raio-x, o feixe sofre difração, sendo que o ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-x bem como da distância periódica entre os planos atômicos do material. Esta lei é expressa matematicamente como apresentada na equação 1, onde: n é um número inteiro determinando a ordem da difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raio-x; d é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

No caso de substâncias líquido-cristalinas, devido a organização molecular presente na mesofase, também existe uma periodicidade que permite a utilização da técnica de raio-x neste tipo de compostos. Porém, diferentemente dos cristais, onde a técnica se baseia na distância entre os planos atômicos periódicos, nos cristais líquidos é baseada na distância entre os planos moleculares de uma mesofase esméctica por exemplo, ou ainda, na distância entre as colunas formadas em uma mesofase colunar. Como neste trabalho foram explorados apenas cristais líquidos discóticos, a discussão será voltada apenas para este tipo de material.

Conforme esquematicamente apresentado na figura 19, a amostra é colocada em cima de uma placa de aquecimento controlado, sendo então incidida por um feixe de raio-x proveniente da fonte. Enquanto isso, o detector se movimenta com o intuito de medir a intensidade de radiação difratada nos diferentes ângulos. A seguir, o gráfico de intensidade versus 2θ é analisado (onde 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado), podendo-se obter informações do estado em que a matéria se encontra (sólido, líquido-cristalino ou líquido) e ainda o tipo de organização molecular que o material apresenta na mesofase.

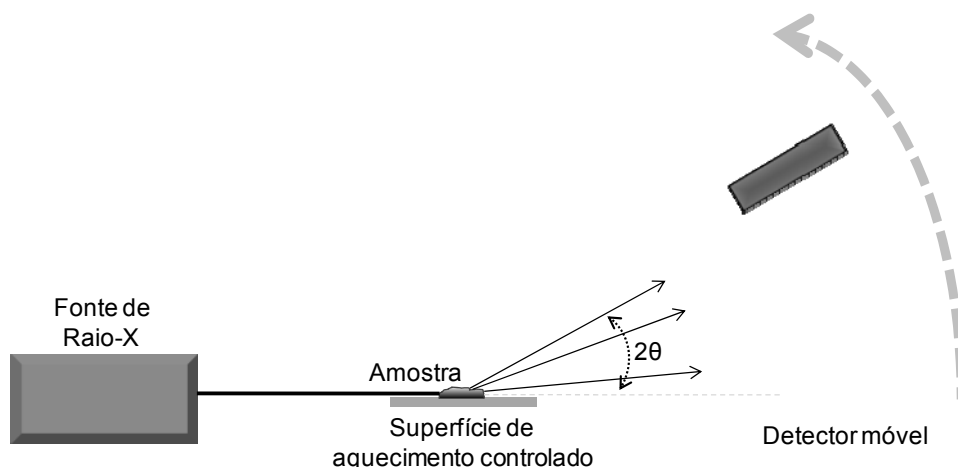


Figura 19 – Esquema simplificado do aparelho de XRD utilizado na análise de cristais líquidos.

Na figura 20, tem-se uma foto do equipamento de XRD utilizado. No detalhe, é possível observar a amostra colocada em cima da placa de aquecimento controlado.

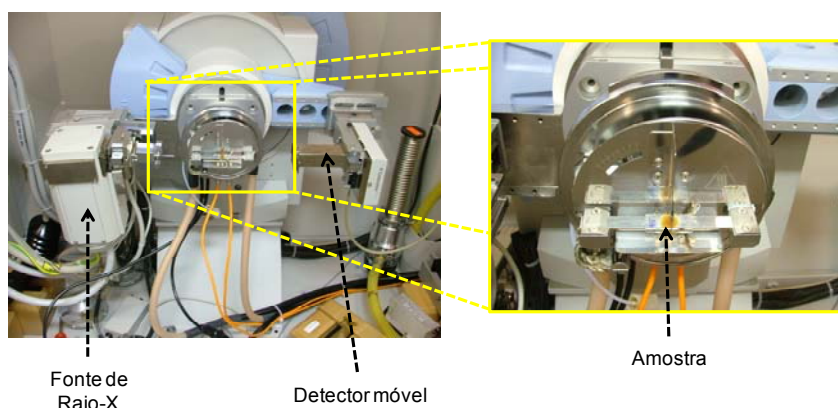


Figura 20 – Foto do aparelho de XRD.

A interpretação dos difratogramas obtidos inicia-se pela identificação dos picos existentes, buscando-se em seguida uma relação entre os mesmos. No caso dos cristais líquidos, existe uma relação geométrica entre os respectivos picos, relação a qual varia conforme a mesofase. Para as mesofases colunares hexagonais, é típica a visualização de um pico de alta intensidade na região de baixo ângulo, o qual se refere ao pico de Bragg (100) e que corresponde a distância d_{100} apresentada na figura 21. Outros picos de Bragg, que porventura apareçam no difratograma, possuem uma relação com este pico. Por exemplo, a razão entre o pico (100) e os picos (110), (200), (210), (300), (220) e (310) é de $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$ e $\sqrt{13}$ respectivamente. Estes valores são encontrados devido às relações

geométricas em um hexágono regular. Outro pico de Bragg provém do espaçamento periódico entre os mesógenos em uma mesma coluna, sendo o pico denominado de (001).⁹

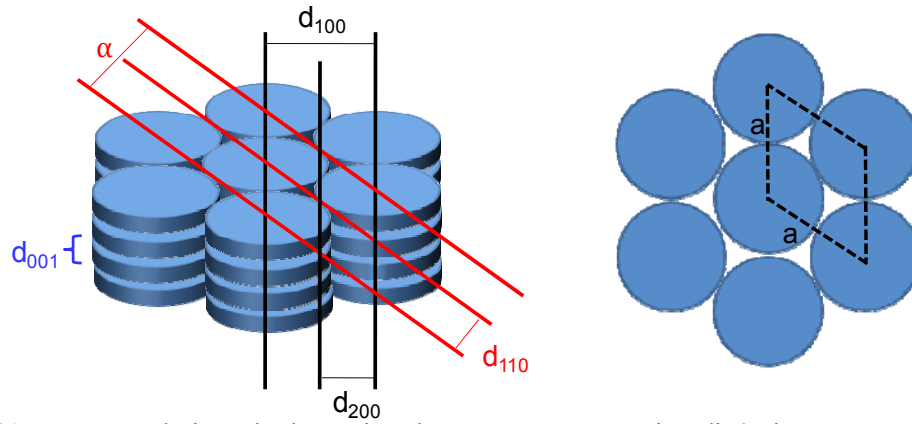


Figura 21 – Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal colunar. À direita, é observada a representação do parâmetro de cela (a).

O parâmetro de cela (a) pode ser calculado a partir da equação 2, onde n é o número de picos de Bragg utilizados na equação, pois há casos em que determinados sinais não aparecem no difratograma.^{65,66}

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200}) \quad (\text{Equação 2})$$

Com o valor do parâmetro de cela calculado, é possível calcular o valor dos outros picos de Bragg através da equação 3, onde os valores h e k referem-se aos índices de Miller.⁹

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

Para um difratograma de uma mesofase colunar retangular, devido a uma pequena quebra na simetria, é típica a visualização de dois picos de intensidades similares e altas na região de baixo ângulo, diferentemente do difratograma de mesofase colunar hexagonal, onde existe a presença de apenas um pico de alta intensidade. Esse dois picos correspondem aos picos de Bragg (200) e (110). As distâncias relativas a alguns picos de Bragg para uma mesofase colunar retangular estão apresentadas esquematicamente na figura 22, assim como os respectivos parâmetros de cela.

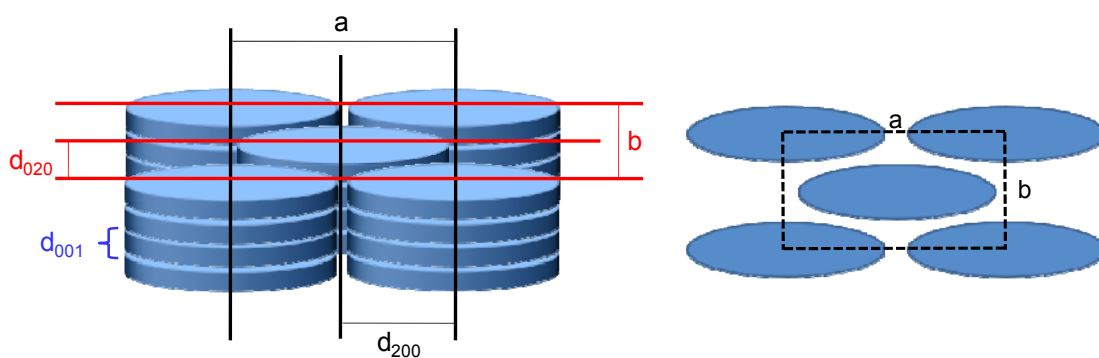


Figura 22 – Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as respectivas distâncias para uma mesofase hexagonal retangular. À direita, é observada a representação dos parâmetros de célula (a e b).

Para as mesofases retangulares, os parâmetros de célula, bem como os outros picos de Bragg também podem ser calculados, porém as equações para este caso não serão apresentadas neste trabalho.

2 OBJETIVOS

Os cristais líquidos são materiais cujas aplicabilidades tecnológicas continuam em ascensão. Além disso, a possibilidade da inserção de outras propriedades à já intrínseca de auto-organização permite variar ainda mais a sua forma de aplicação.

Portanto, a presente dissertação tem por objetivo geral o planejamento, síntese, caracterização e estudo térmico e óptico de diferentes cristais líquidos discóticos, cujas propriedades podem ser modificadas através de estímulos externos, como a luz e o calor. De maneira específica temos:

- Planejamento e síntese de cristais líquidos discóticos contendo o grupo funcional azo em sua estrutura molecular;
- Caracterização das moléculas sintetizadas através do seu ponto de fusão e análises de IV, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C e CHN;
- Estudo das propriedades térmicas, ópticas e estruturais dos compostos finais através de DSC, TGA, MOLP, espectrometria de absorção no UV-vis e XRD com temperatura variável;
- Comparação das propriedades entre as moléculas alvo contendo diferentes grupos funcionais e número de cadeias alifáticas;
- Estudo de foto-isomerização dos produtos finais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO

Cristais líquidos discóticos possuem uma vasta gama de aplicações tecnológicas, despertando ainda muito interesse na comunidade científica.^{6,9,10} Na busca por materiais que possuam aplicações tão variadas como os cristais líquidos e cujas propriedades possam ser modificadas por fatores externos, oito novas moléculas (figura 23) foram meticulosamente planejadas.

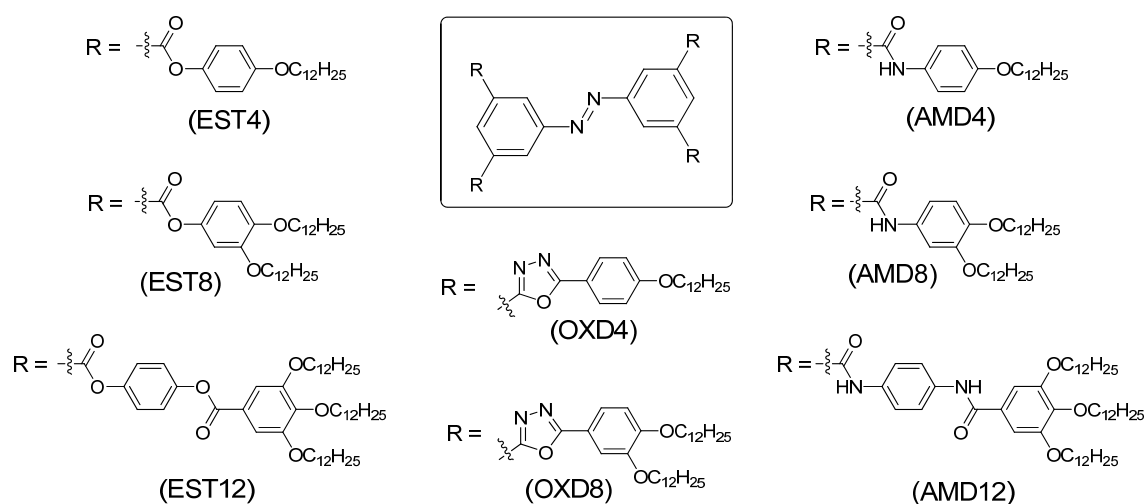


Figura 23 – Moléculas-alvo planejadas.

Este planejamento prévio levou em conta vários fatores. Em primeiro lugar, as moléculas foram projetadas para apresentarem uma anisometria geométrica similar a de um disco. Este caráter geométrico foi levado em conta por ser um dos principais fatores a serem considerados na busca de cristais líquidos contendo mesofases colunares. Em segundo lugar, projetou-se as respectivas moléculas de modo que pudessem sofrer uma mudança estrutural através de fatores externos, permitindo assim um controle sobre suas propriedades líquido-cristalinas. Isto foi alcançado através da inserção de uma ligação do tipo azo (N=N) no centro de cada molécula. A escolha desta ligação específica pode ser justificada pela característica

intrínseca de foto-isomerização reversível dos azo compostos. Outros fatores como tamanho do centro rígido, momentos de dipolo, conjugação, planaridade e estabilização gerada pelas cadeias alifáticas foram variados alternando-se os grupos funcionais existentes na molécula, bem como o número de cadeias alifáticas presentes em sua periferia.

A etapa seguinte consistiu, então, em traçar a melhor rota para a síntese das respectivas moléculas alvo. Visto que todas possuem um núcleo semelhante, dividiu-se a síntese em 3 etapas distintas. A primeira delas consistiu na obtenção do núcleo rígido central. Posteriormente, seriam preparados os intermediários chave, os quais seriam então utilizados para a obtenção das distintas moléculas alvo na última etapa do processo.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Síntese e caracterização do núcleo rígido central

Na busca por uma unidade central que contivesse a ligação azo e que pudesse ser útil para todas as moléculas alvo, uma pequena análise fez-se necessária. Esta análise mostrou que todas as moléculas alvo poderiam derivar do ácido (*E*)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisoftálico (**23**), apresentado na figura 24. A escolha do grupo funcional ácido carboxílico foi devido a sua grande versatilidade, podendo posteriormente ser interconvertido nos grupos éster, amida e também no heterociclo 1,3,4-oxadiazol, os quais estão presentes nas moléculas alvo planejadas.

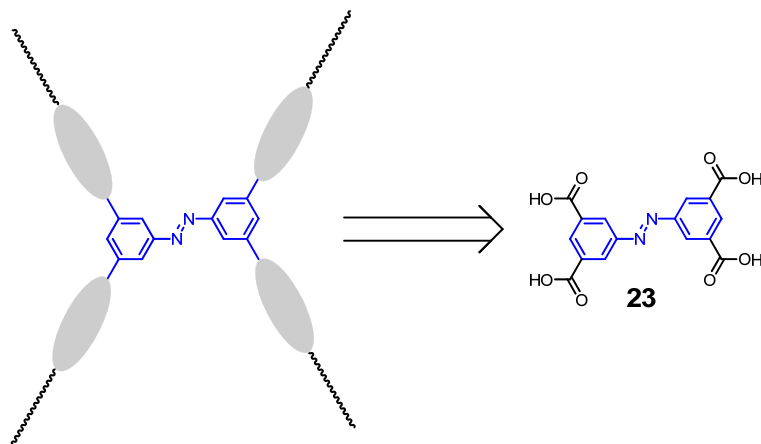


Figura 24 – Análise dos produtos finais.

O ácido (*E*)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofáltico (**23**) por sua vez, teve de ser sintetizado. Optou-se por prepará-lo a partir de algum reagente que já contivesse os grupos ácidos carboxílicos em sua estrutura. Deste modo, foi necessária a construção da ligação N=N. E para isto, vários métodos estão disponíveis:

➤ Redução do grupo funcional nitro:

- Utilizando dextrose em meio aquoso alcalino;⁶⁷⁻⁶⁹
- Utilizando Zn metálico em meio aquoso alcalino;^{70,71}
- Utilizando nanopartículas de Fe.⁷²

➤ Oxidação do grupo funcional amino:

- Utilizando permanganato de bipyridina de prata;⁷³
- Utilizando dióxido de manganês;⁷⁴
- Utilizando permanganato de potássio suportado.⁷⁵

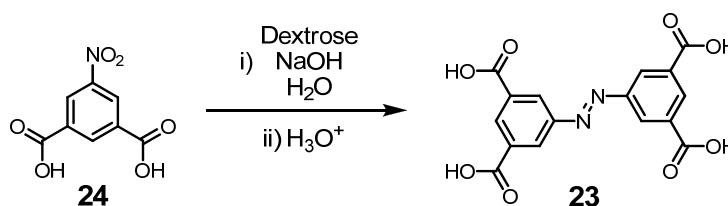
➤ Acoplamentos:

- Com sal de diazônio;^{39,76}
- Entre aril hidrazidas e haletos de arila catalisado por Pd;^{77,78}
- Entre um grupo nitroso e uma amina.^{70,79}

Dentre estes, o método escolhido foi o de redução do grupo nitro utilizando Zn metálico em meio aquoso alcalino, devido a sua aparente facilidade e também porque a reação formando o produto desejado (**23**) já estava descrita na literatura.⁷⁰ Porém, apesar de seguir exatamente os passos descritos no artigo em questão, a reação não se processava da maneira descrita, gerando apenas uma pequena quantidade do produto **23**. A reação foi repetida várias vezes, alterando-se a proporção de reagentes, solventes e também utilizando Zn ativado,

porém o rendimento não era satisfatório como o apresentado no artigo. Agravando a situação, tanto o produto desejado como o subproduto formado em maior quantidade (azoxi) apresentavam baixa solubilidade e comportamento químico semelhante, dificultando em muito o processo de isolamento e purificação. Deste modo, resolveu-se trocar o método empregado. Após larga pesquisa, a metodologia escolhida foi a de redução do grupo nitro utilizando dextrose como agente redutor, conforme apresentado no esquema 1. A dextrose consiste em um agente redutor suave, convertendo o grupo funcional nitro para nitroso e em seguida para hidroxilamina. Em meio básico, o nitroso e a hidroxilamina reagem formando o respectivo azoxi composto, que por fim sofre nova redução formando o azo **23**.⁷¹

Esquema 1



Após aperfeiçoar esta metodologia de reação e também o processo de purificação, o produto desejado foi obtido com rendimento satisfatório (61%), sendo em seguida completamente caracterizado através das análises de RMN-¹H (figura 25), RMN-¹³C, IV, espectrometria de massas (figura 26) e CHN.

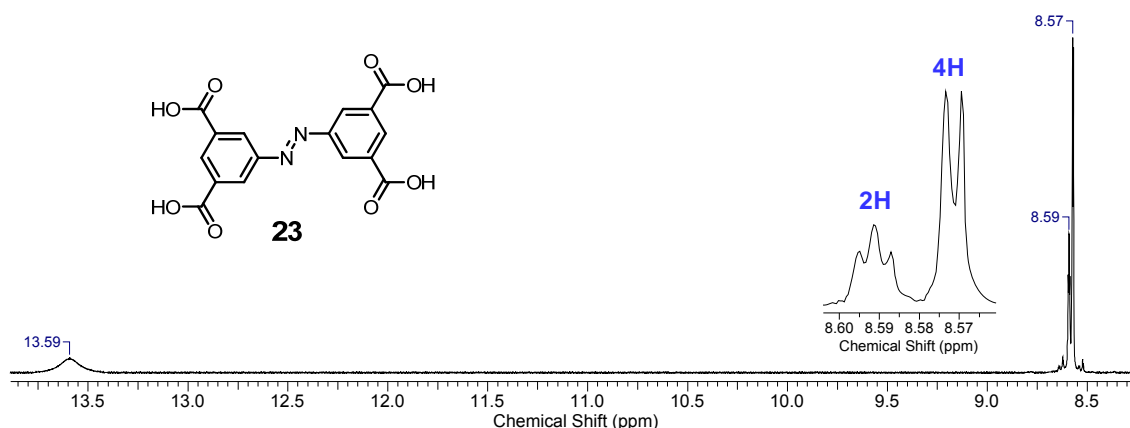


Figura 25 – Espectro de RMN-¹H do composto **23** em DMSO-d₆ (400 MHz).

No RMN-¹H temos, em 8,59 e 8,57 ppm, um triplete e um duplete de intensidade 1:2 atribuídos aos hidrogênios aromáticos, além do pico mais alargado em 13,59 ppm, o qual refere-se aos hidrogênios do ácido carboxílico. Já no espectro de IV, é facilmente observada a

banda da carbonila de ácidos em 1706 cm^{-1} além da banda alargada centrada em 3419 cm^{-1} característica dos ácidos carboxílicos. Por fim, no espectro de massas, o sinal do pico molecular (M^+) coincide precisamente com o valor teórico (358,0).

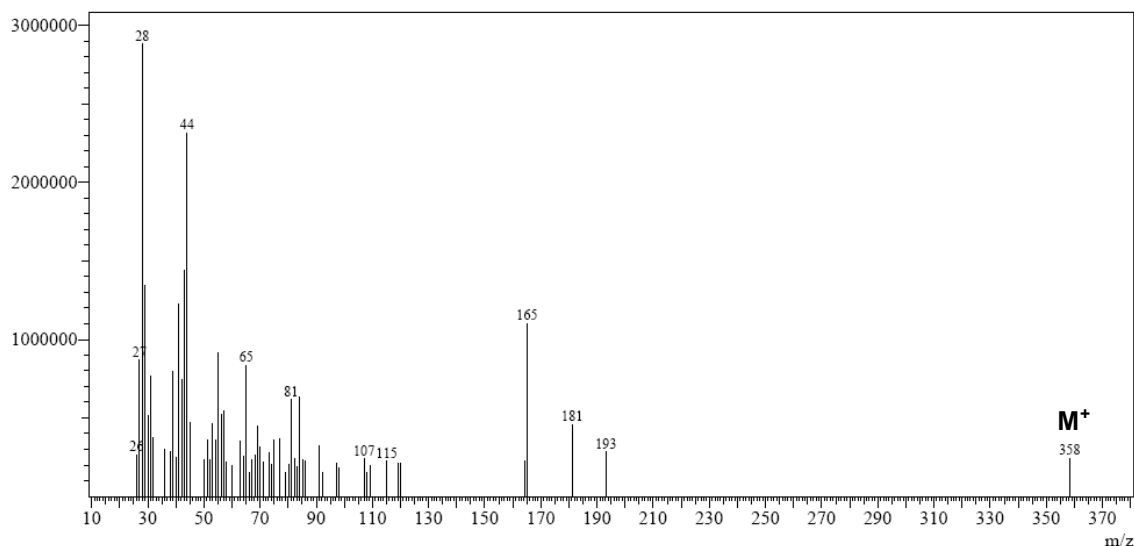


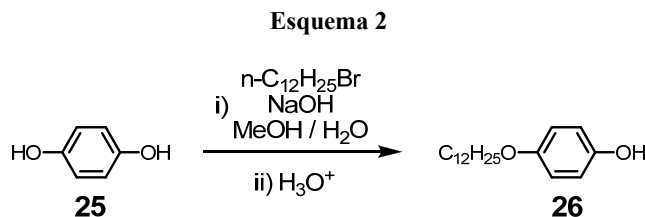
Figura 26 – Espectro de massas para o composto **23**.

3.2.2 Síntese e caracterização dos intermediários fenólicos (26, 31 e 38)

Além da unidade rígida central (**23**), para a obtenção das moléculas alvo, foi necessária a síntese dos intermediários chave, sendo estes específicos para cada molécula alvo. Esta etapa foi iniciada pela síntese dos intermediários fenólicos, conforme apresentado a seguir.

3.2.2.1 4-dodeciloifenol (**26**)

O 4-dodeciloifenol (**26**), intermediário chave mais simples a ser preparado, foi sintetizado em apenas uma etapa através da mono-alquilação da hidroquinona (**25**) conforme apresentado no esquema 2.



Para garantir a mono-alquilação, um grande excesso de hidroquinona foi utilizado. Após purificação, o composto **26** foi facilmente caracterizado pelo seu ponto de fusão, e também por RMN-¹H devido a quebra da simetria existente no reagente e também pelo aparecimento da grande quantidade de picos referentes a cadeia alifática. O tripleto em 3,89 ppm é referente aos hidrogênios metilênicos adjacentes ao oxigênio (figura 27), enquanto que o tripleto em 0,88 ppm é relativo aos hidrogênios metílicos (último carbono da cadeia alifática). Estes sinais entre 0,88 e 3,89 ppm estarão presentes em todos os intermediários chave e moléculas alvo sintetizadas. Já na região de campo baixo, o multipletto em 6,76 ppm é atribuído aos hidrogênios aromáticos.

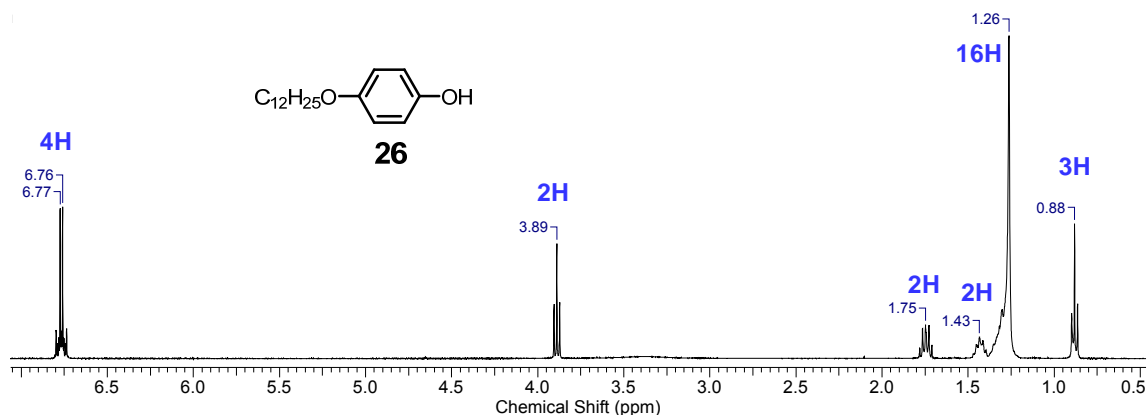
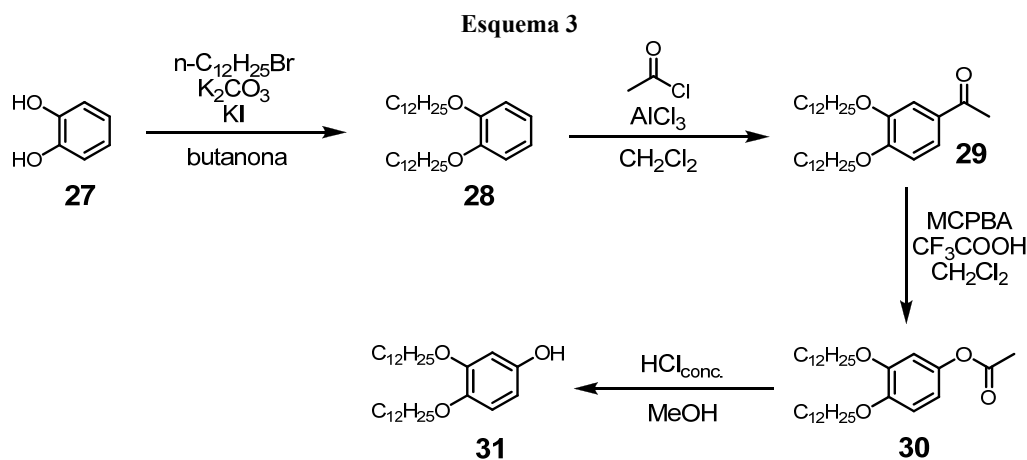


Figura 27 – Espectro de RMN-¹H do composto **26** em CDCl₃ (400 MHz).

3.2.2.2 3,4-didodeciloifenol (**31**)

O segundo intermediário chave (**31**), similar ao primeiro, porém acrescido de uma cadeia alifática, também foi sintetizado, mas desta vez a rota sintética foi um pouco mais laboriosa, conforme apresentado no esquema 3. O processo foi iniciado pela alquilação do catecol via eterificação de Williamson obtendo o composto **28**, sendo em seguida acilado pelo

método de Friedel-Crafts. A acilação foi confirmada por IV através do aparecimento da banda de carbonila em 1665 cm^{-1} . Por RMN- ^1H a confirmação foi realizada pela presença de um singlete em 2,55 ppm relativo aos hidrogênios do grupo metila. Além disso, a ausência de um duplo dubleto na região aromática confirma a posição do substituinte acila no anel benzênico. Na próxima etapa, através da oxidação de Baeyer-Villiger, o grupo acila foi convertido em *O*-acetila. Por fim, o composto **30** foi hidrolisado utilizando meio fortemente ácido, gerando o intermediário 3,4-didodeciloxifenol (**31**).



A hidrólise é confirmada por IV pelo aparecimento da banda de hidroxila fenólica em 3290 cm^{-1} em detrimento da banda de carbonila na região de 1760 cm^{-1} . No espectro de RMN- ^1H (figura 28) observa-se a ausência do pico em 2,27 ppm referente aos hidrogênios do grupo acetil, ratificando a ocorrência da hidrólise. No detalhe, três picos aromáticos estão presentes, sendo um duplo dubleto e dois dubletos. Já em 3,93 ppm nota-se um falso quadrupletto. Apesar da intensidade relativa entre os picos ser de 1:3:3:1, fato este condizente com um quadrupletto, o pico se refere a dois tripletos sobrepostos, sendo cada tripleto atribuído a uma das cadeias alifáticas, mais precisamente dos hidrogênios do metileno ligado ao oxigênio.

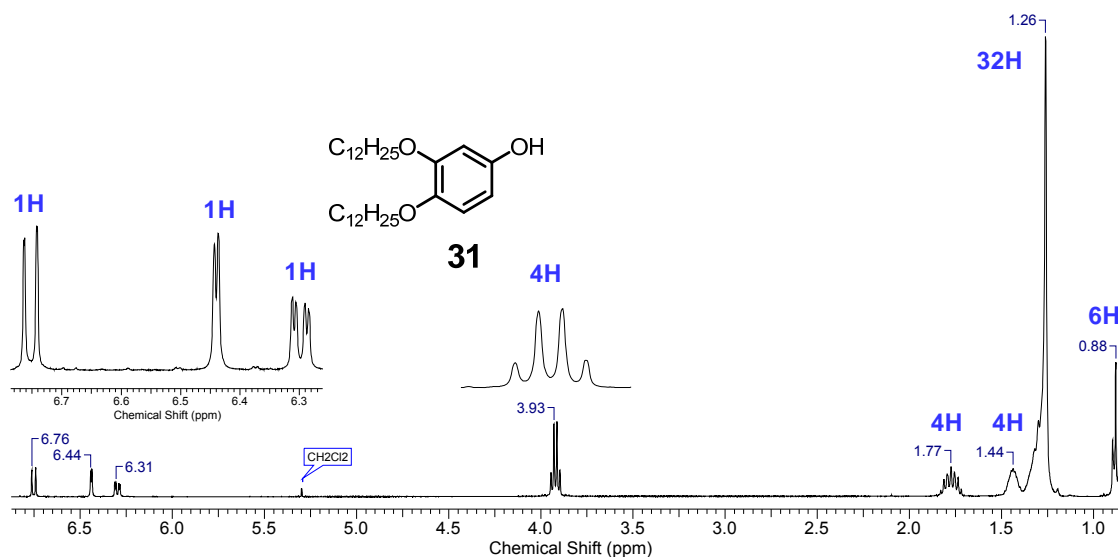
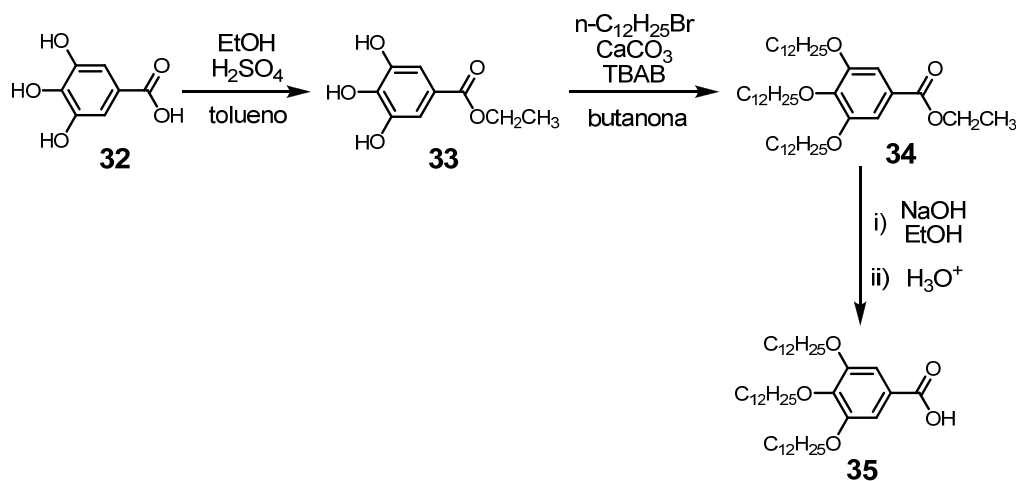


Figura 28 – Espectro de RMN- ^1H do composto **31** em CDCl_3 (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do falso quadrupeto em 3,93 ppm.

3.2.2.3 3,4,5-tridodeciloibenzoato de 4-(hidroxi)fenila (**38**)

Para a síntese do último intermediário chave fenólico, o processo foi subdividido em duas etapas. Na primeira delas, foi preparado o ácido 3,4,5-tridodeciloibenzoico (**35**) conforme apresentado no esquema 4, sendo em seguida o ácido reagido para formar o intermediário desejado (esquema 5). A síntese do intermediário **35** foi iniciada pela esterificação do ácido gálico (**32**) pelo método de Fischer, utilizando Dean-Stark para retirar a água do meio reacional e deslocar o equilíbrio para maior formação do produto. Posteriormente o composto formado foi alquilado utilizando quantidade catalítica de TBAB (brometo de tetrabutilamônio) para aumentar a velocidade da reação,⁸⁰ formando então o composto **34**, que por fim é hidrolisado para formar o ácido **35**.

Esquema 4



O ácido 3,4,5-tridodecilóxi-benzóico teve sua estrutura facilmente caracterizada por RMN-¹H (figura 29). Na região de 4,02 ppm é possível observar um multiplete, resultado da sobreposição dos picos referentes aos hidrogênios dos metilenos alifáticos ligados ao oxigênio. Vale salientar que os deslocamentos químicos das duas cadeias externas são equivalentes, porém diferentes da cadeia interna (posição 4), o motivo é o ambiente químico levemente diferente. Este efeito pode ser também percebido no multiplete em 1,82 ppm e com menor intensidade em 1,48 ppm. No detalhe, vemos o único pico referente a hidrogênios aromáticos, ao lado do pico em 7,26 ppm que é relativo ao clorofórmio.

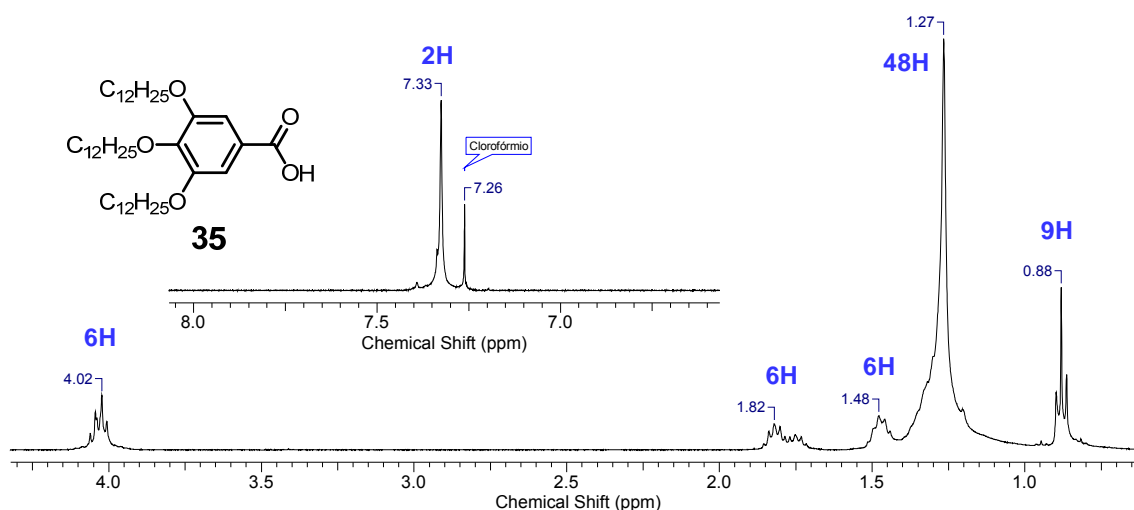
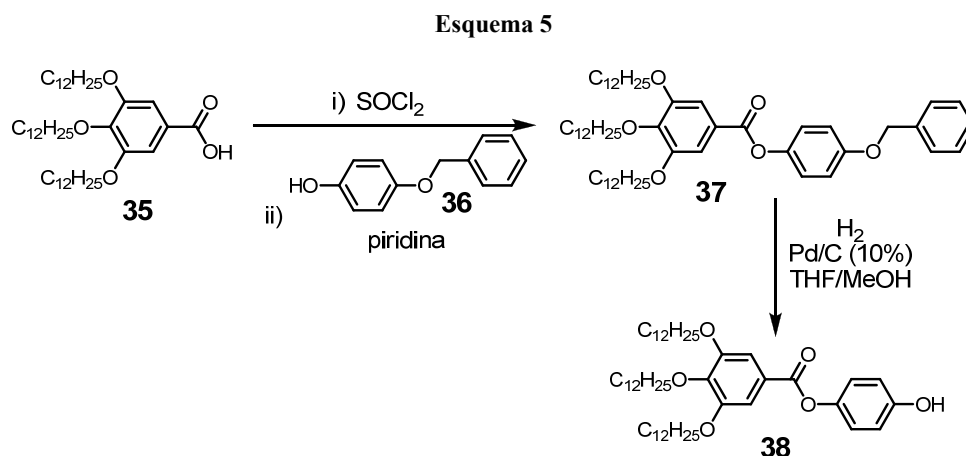


Figura 29 – Espectro de RMN-¹H do composto **35** em CDCl₃ (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos em 7,33 ppm e do clorofórmio em 7,26 ppm.

Na segunda etapa, o ácido **35** foi então reagido conforme apresentado no esquema 5, iniciando pela conversão do ácido em seu respectivo cloreto seguida da sua esterificação com 4-benziloxifenol (**36**) em piridina. Posteriormente, o composto formado (**37**) foi desprotegido através de uma hidrogenólise, utilizando hidrogenação catalítica com Pd suportado em carbono como catalisador.



No IV, a presença da banda alargada em 3355 cm^{-1} referente a hidroxila já indica a ocorrência da hidrogenólise. Porém, a confirmação completa da estrutura é melhor visualizada através do RMN- ^1H (figura 30), onde observamos o sinal do hidrogênio do grupo hidroxila em 5,51 ppm, dos hidrogênios do anel derivado do ácido gálico em 7,40 ppm e dos hidrogênios do anel fenólico em 7,02 e 6,79 ppm. Semelhantemente ao ocorrido com o ácido gálico (figura 29), os multipletes em 4,06 e 1,83 ppm são relativos as pequenas diferenças no ambiente químico das cadeias alifáticas externas (posições 3 e 5) e internas (posição 4). O pico em 7,26 ppm refere-se ao clorofórmio utilizado como solvente para obtenção do espectro de RMN. Há ainda picos de menor intensidade em 1,43, 2,27, 5,01 e 6,98 ppm que são relativos ao composto 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT),⁸¹ um anti-oxidante adicionado ao THF para evitar a formação de peróxidos.

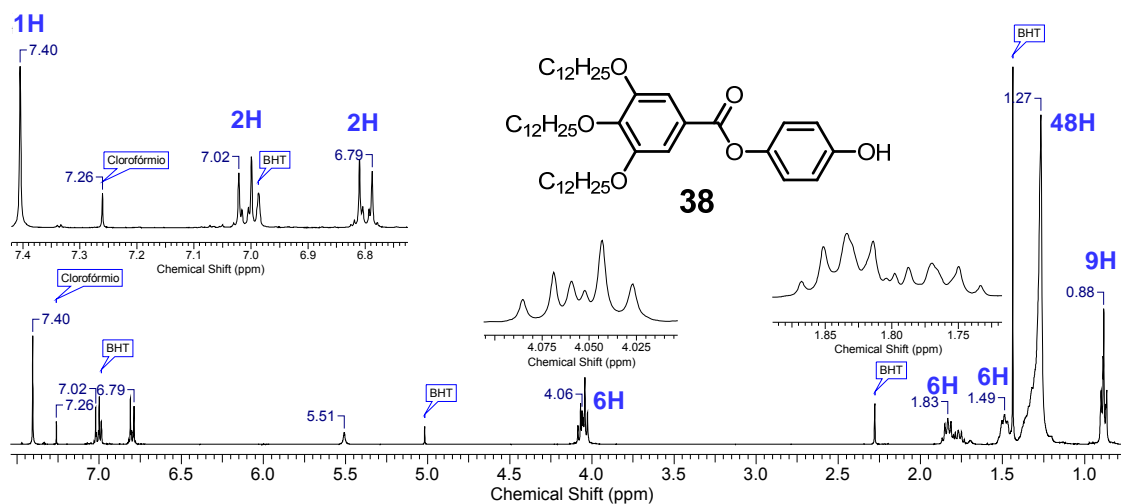


Figura 30 – Espectro de RMN-¹H do composto **38** em CDCl₃ (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e também dos multipletes formados pela sobreposição dos picos das diferentes cadeias alifáticas. Observa-se ainda o sinal do clorofórmio e sinais do BHT.

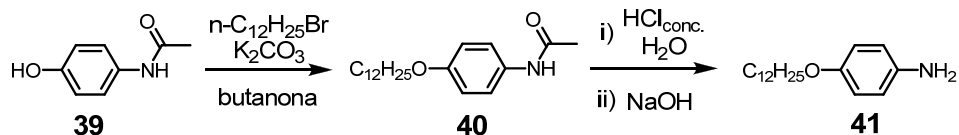
3.2.3 Síntese e caracterização dos intermediários anilínicos (**41**, **43** e **46**)

Finalizada a síntese dos intermediários fenólicos, foi iniciada a preparação dos intermediários derivados da anilina, começando pela 4-dodeciloxianilina (**41**).

3.2.3.1 4-dodeciloxianilina (**41**)

O primeiro passo foi realizar a alquilação da 4-hidroxiacetanilida (**39**), formando o composto **40**, o qual posteriormente sofreu hidrólise em meio fortemente ácido, gerando então a anilina **41** após alcalinização do meio reacional.

Esquema 6



A hidrólise foi confirmada por IV através do completo desaparecimento da banda da carbonila em 1661 cm^{-1} e também pela banda dupla em 3383 e 3312 cm^{-1} característica de aminas primárias. Também por RMN- ^1H a confirmação pode ser dada pelo completo desaparecimento do singlete em $2,17\text{ ppm}$ referente a metila do grupo acila (figura 31). Observam-se ainda dois dubletos na região aromática relativos aos hidrogênios do anel benzênico, além dos vários picos da cadeia alifática.

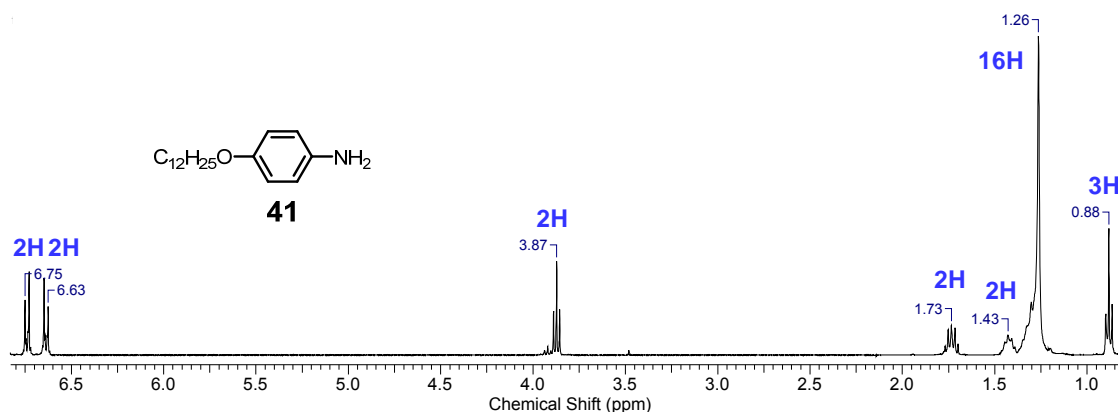


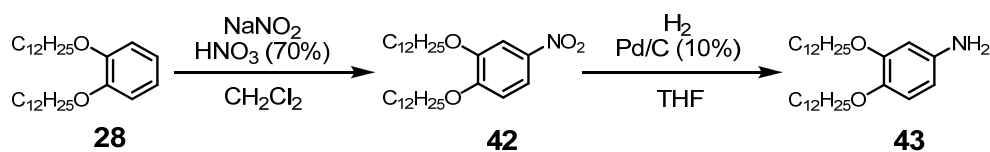
Figura 31 – Espectro de RMN- ^1H do composto **41** em CDCl_3 (400 MHz).

3.2.3.2 3,4-didodeciloxianilina (**43**)

Prosseguindo com a síntese dos intermediários chave, para a obtenção da anilina **43** duas etapas foram necessárias (esquema 7). Partindo do catecol alquilado (**28**) previamente preparado (esquema 3), foi realizada a sua nitração utilizando uma metodologia apresentada na literatura, onde existe a formação de duas fases ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) no sistema reacional.⁸² Nesta etapa, deve-se tomar cuidado para garantir uma baixa temperatura no meio reacional durante a adição do ácido nítrico, caso contrário a di-nitração pode ocorrer com altos rendimentos. O composto **42** foi obtido junto de 4% do subproduto di-nitrado. Devido a grande proximidade dos compostos em TLC, a purificação por cromatografia seria dificultosa. Deste modo, optou-se por realizar esta separação apenas na purificação da próxima etapa reacional. Posteriormente foi realizada a redução do grupo nitro para amina através de hidrogenação catalítica, utilizando Pd suportado em carbono como catalisador, gerando a

amina desejada (**43**). Por IV, a conversão do grupo funcional é facilmente percebida visto o aparecimento das bandas características de aminas primárias em 3301 e 3208 cm^{-1} .

Esquema 7



A caracterização da estrutura da amina **43** foi possível através da análise de RMN- ^1H (figura 32), onde são observados os picos aromáticos em 6,20, 6,30 e 6,74 ppm e os sinais relativos as duas cadeias alifáticas. Semelhantemente ao composto **31**, o espectro de RMN- ^1H apresenta um multipeto em 3,91 ppm, o qual é na verdade a sobreposição dos dois tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos ligados ao oxigênio, os quais são quimicamente ligeiramente diferentes.

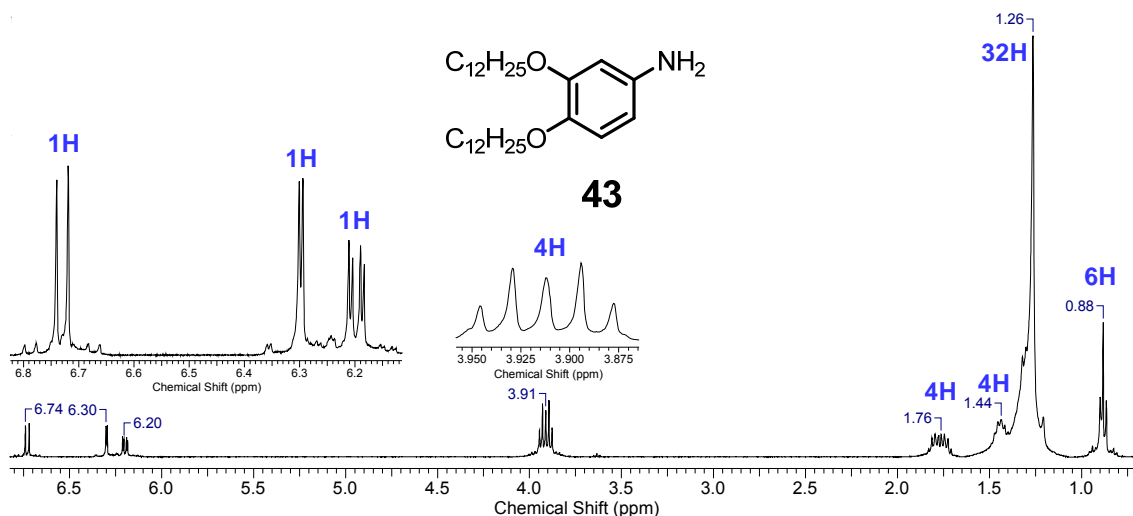


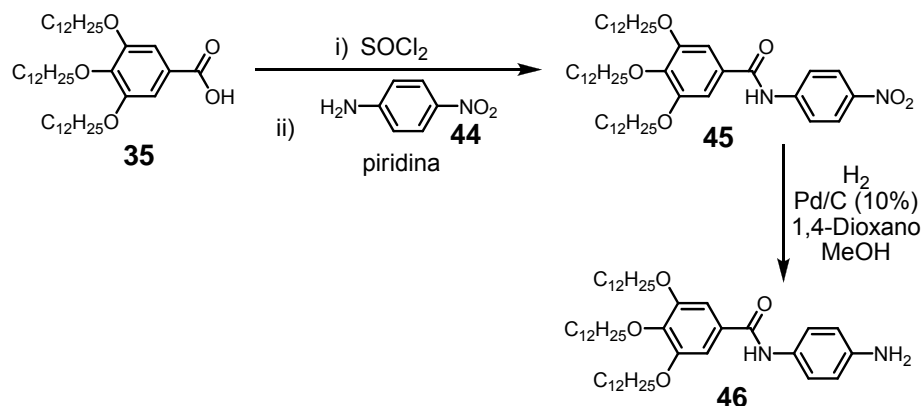
Figura 32 – Espectro de RMN- ^1H do composto **43** em CDCl_3 (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do falso quintupeto em 3,91 ppm.

3.2.3.3 4-aminofenil-3,4,5-tridodecioxibenzamida (**46**)

A síntese do último intermediário chave contendo o grupo amina foi realizada de maneira bastante análoga ao intermediário **38**, onde uma inicial conversão do ácido **35** ao seu

respectivo cloreto de ácido foi sucedida pela formação de uma ligação amida com o reagente 4-nitroanilina (**44**), resultando no intermediário **45**. Este, por sua vez, sofreu redução através de hidrogenação catalítica, gerando a amina **46** conforme apresentado no esquema 8.

Esquema 8



O RMN-¹H do intermediário chave **46** (figura 33) apresenta todos os picos bem definidos, permitindo uma ótima caracterização. Na região aromática, é possível observar um singleto em 7,02 ppm, o qual é referente aos hidrogênios do anel derivado do ácido gálico. O dubleto em 7,36 ppm e o outro em 6,69 ppm são relativos ao outro anel benzênico presente. Mais dois singletos são perceptíveis, um deles em 7,67 ppm, atribuído aos hidrogênios da amina primária e o outro em 7,05 ppm referente ao hidrogênio da amida. Novamente, no pico em 4,00 ppm, é possível notar a sobreposição dos tripletos relativos aos hidrogênios metilênicos adjacentes aos oxigênios. Esta sobreposição por sua vez, é bastante efetiva, dando um aspecto semelhante a apenas um tripleto.

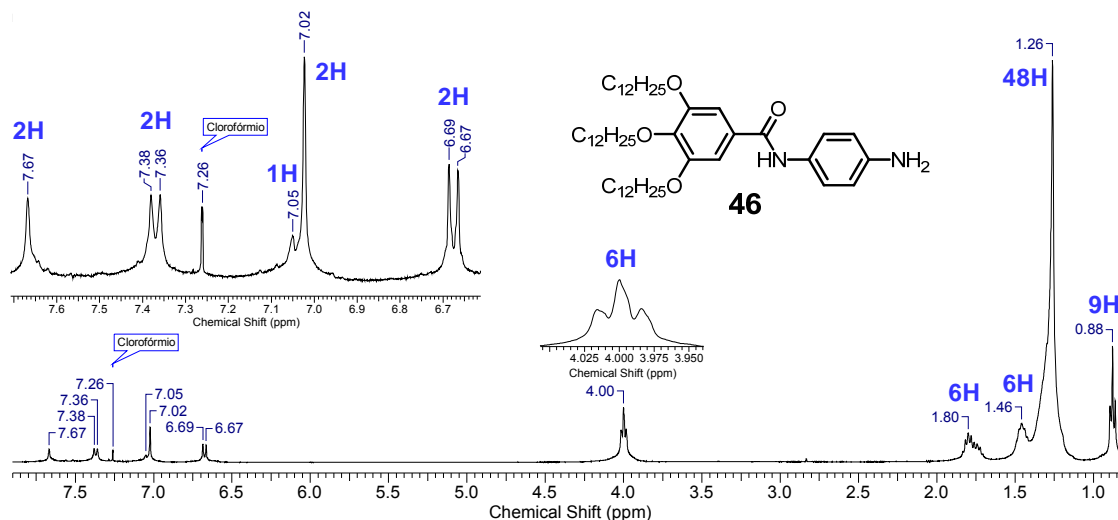


Figura 33 – Espectro de RMN- ^1H do composto **46** em CDCl_3 (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também do pico em 4,00 ppm.

3.2.4 Síntese e caracterização dos intermediários tetrazólicos (**49** e **52**)

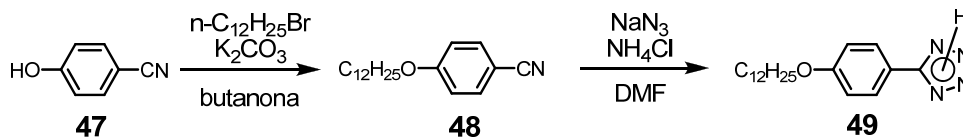
Após completar a síntese dos intermediários chave derivados do fenol e da anilina, partiu-se para a síntese dos últimos dois intermediários chave necessários, os derivados do heterociclo tetrazol, que na última etapa do trabalho darão origem as moléculas alvo contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

3.2.4.1 5-(4-dodeciloifenil)tetrazol (**49**)

A síntese do primeiro intermediário tetrazólico é apresentada no esquema 9, onde o reagente 4-hidroxibenzonitrila (**47**) é inicialmente alquilado através do procedimento já descrito anteriormente neste trabalho. Posteriormente a nitrila **48** foi reagida com NH_4N_3 , gerada *in situ*, dando origem ao heterociclo tetrazólico **49** através de uma reação de cicloadição do tipo 1,3-dipolar entre a nitrila e a azida. A conversão da nitrila para o heterociclo em questão é facilmente observada por IV, onde ocorre o aparecimento de bandas

características do heterociclo na região de $2400 - 2800\text{ cm}^{-1}$ em detrimento da banda em 2215 cm^{-1} relativa à nitrila.

Esquema 9



A estrutura é confirmada por RMN- ^1H (figura 34), onde como esperado, apenas dois dubletos referentes a hidrogênios aromáticos são observados (7,13 e 8,04 ppm). Semelhantemente aos casos anteriormente relatados, os picos existentes na região de 0,88 a 4,11 ppm são atribuídos aos diferentes hidrogênios da cadeia alifática (com exceção do pico em 2,05 ppm que é relativo a acetona utilizada como solvente).

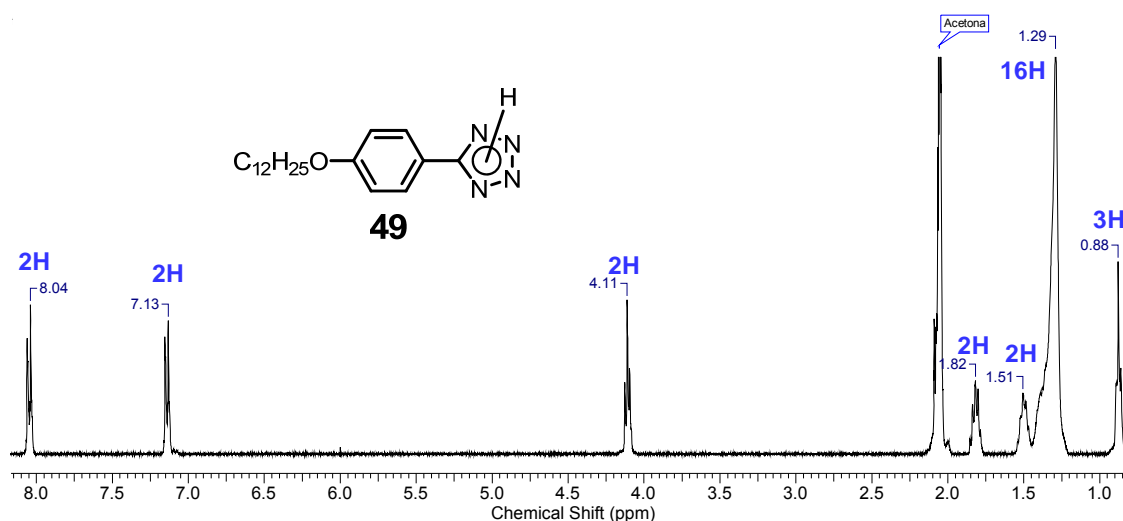
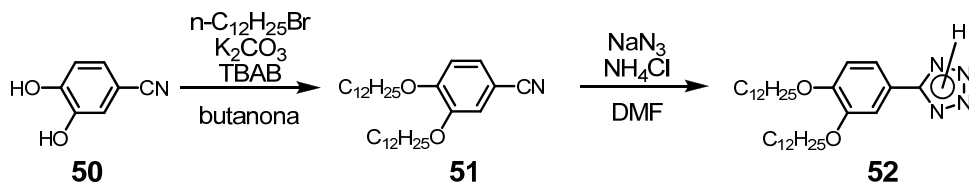


Figura 34 – Espectro de RMN- ^1H do composto **49** em acetona- d_6 (400 MHz).

3.2.4.2 5-(3,4-didodeciloxyfenil)tetrazol (**52**)

Por fim a síntese do último intermediário chave foi realizada de modo análogo ao intermediário **49**, iniciando-se por uma dupla alquilação do reagente comercial 3,4-dihidroxibenzonitrila (**50**) seguida da conversão do grupo nitrila ao heterociclo tetrazol utilizando NH_4N_3 gerada *in situ* (esquema 10).

Esquema 10



Novamente neste caso, a conversão do grupo nitrila ao heterociclo pode ser confirmada através de IV, onde existe o aparecimento de bandas alargadas características do heterociclo na região de $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ em detrimento da banda relativa a nitrila em 2221 cm^{-1} . Apesar da sobreposição com os picos do solvente utilizado, ainda é possível confirmar a estrutura completa através de RMN- ^1H (figura 35). Na região de 7 a 8 ppm, observa-se três picos (7,16, 7,95 e 7,98 ppm) que são referentes aos três hidrogênios aromáticos. Diferentemente dos casos reportados anteriormente para os intermediários contendo mais de uma cadeia alifática, não houve sobreposição dos picos relativos aos metilenos adjacentes aos oxigênios das cadeias alifáticas, sendo possível observar claramente os dois tripletos esperados, um em 3,96 ppm e outro em 4,05 ppm. Isto deve ter sido ocasionado devido a troca do solvente utilizado, pois anteriormente os espectros foram obtidos utilizando clorofórmio deuterado como solvente, enquanto neste caso optou-se pela piridina deuterada. Esta troca foi realizada devido a baixa solubilidade do tetrazol **52** em clorofórmio.

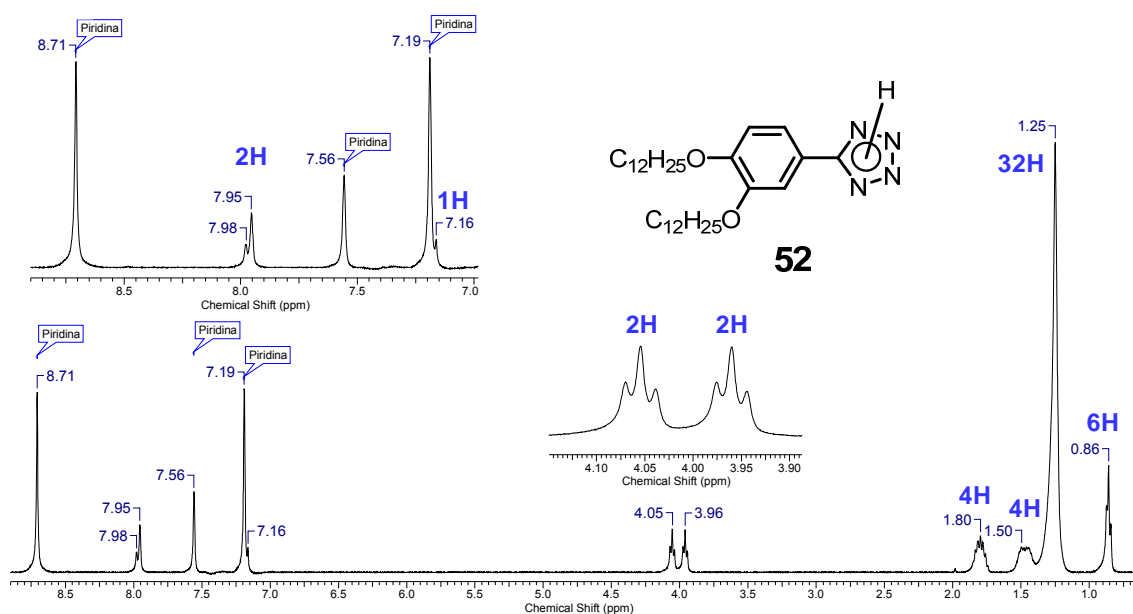
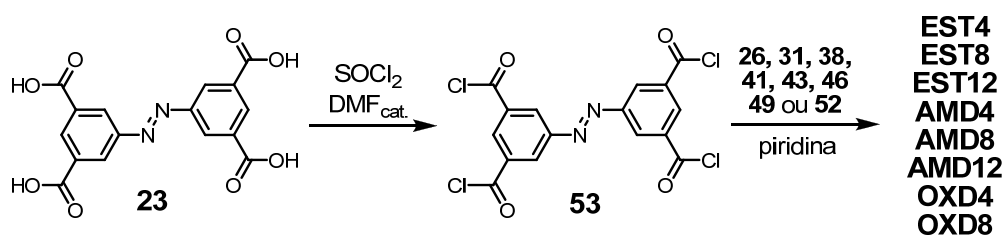


Figura 35 – Espectro de RMN- ^1H do composto **52** em piridina- d_5 (400 MHz). No detalhe a ampliação da região aromática e também dos dois tripletos em 3,96 e 4,05 ppm.

3.2.5 Síntese e caracterização das moléculas alvo

Na última etapa sintética deste trabalho, a unidade rígida central contendo o grupo azo (**23**) foi reagida com quantidade suficiente dos precursores (**26**, **31**, **38**, **41**, **43**, **46**, **49** ou **52**) de modo a obter as moléculas alvo desejadas. Inicialmente, a metodologia escolhida para obtenção das moléculas alvo dos grupos **EST** e **AMD**, foi através da utilização de DCC/DMAP (diciclohexilcarbodiimida / *N,N*-dimetilaminopiridina)^{83,84} para construção da ligação éster e amida respectivamente. Porém a baixíssima solubilidade do tetra-ácido carboxílico **23** nos solventes comumente utilizados nesta metodologia deixou o processo extremamente demorado. Além disso, a formação incompleta do produto após 3 dias de reação, além da larga quantidade de subprodutos e intermediários formados, dificultaria em muito o processo de isolar e purificar o produto, resultando em rendimentos pífios. Por isso, optou-se por realizar uma permuta na metodologia utilizada. No novo procedimento empregado (esquema 11), o ácido **23** foi inicialmente convertido em seu respectivo cloreto de ácido (**53**) utilizando SOCl_2 e quantidade catalítica de DMF. Posteriormente, o cloreto foi reagido com os intermediários chave em piridina, gerando os respectivos produtos finais desejados. Além desta nova metodologia ter gerado rendimento melhores, foi possível utilizá-la para obtenção de todas as moléculas alvo.

Esquema 11



De maneira geral, todas as moléculas alvo foram purificadas por recristalização visto que no processo cromatográfico, utilizando sílica como fase estacionária, os compostos tinham dificuldade em percorrer a coluna, de modo a ficarem bastante retidos. Mesmo utilizando misturas de solventes bastante polares, o resultado final era uma má separação entre o produto e as impurezas. Com relação a caracterização dos compostos, todos foram caracterizados por RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , IV e CHN, com exceção do grupo **AMD** que, como

será visto mais adiante, não teve sua estrutura completamente elucidada pelas técnicas de RMN.

Na reação entre o cloreto de ácido **53** e o intermediário fenólico **26** foi gerada a primeira molécula alvo desejada, o **EST4**. Sua estrutura pôde ser completamente caracterizada por RMN- ^1H assim como apresentado na figura 36. Na região de 9,3 e 9,1 ppm temos os sinais dos hidrogênios aromáticos relativos aos anéis benzênicos ligado ao grupo azo. Já em 7,13 e 6,82 ppm observamos dois dubletos também atribuídos a hidrogênios aromáticos, porém desta vez referentes ao anel benzênico contendo o substituinte alcóxi. Na região compreendida entre 3,7 e 0,9 ppm encontramos os vários picos provenientes dos hidrogênios das cadeias alifáticas.

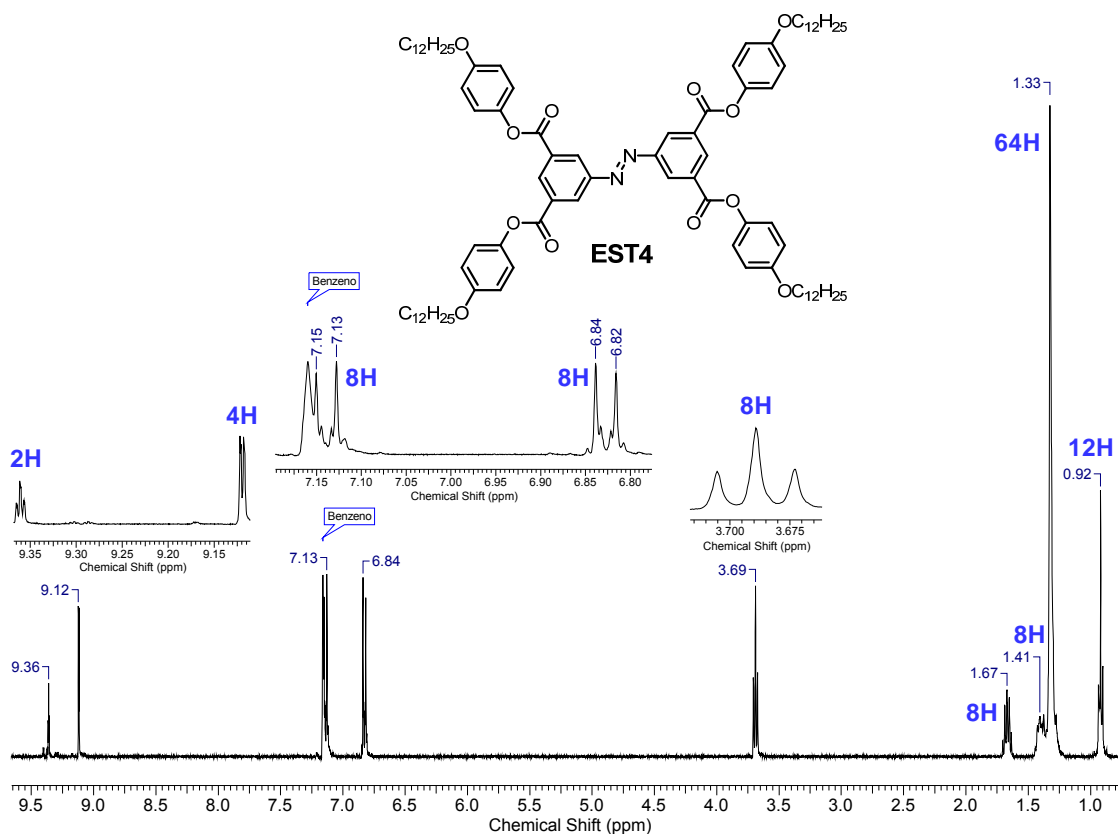


Figura 36 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **EST4** em benzeno- d_6 a 60 °C (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos em 9,36, 9,12, 7,15 e 6,84 ppm e do benzeno em 7,16 ppm.

Durante a caracterização da molécula alvo **EST4** pelo seu espectro de RMN- ^1H utilizando clorofórmio deuterado como solvente, foi possível observar a foto-isomerização *trans-cis*. A amostra quando preparada e mantida sob luz e temperatura ambiente apresentou a

duplicação de alguns picos, como pode ser vista na figura 37b. A duplicação dos picos é mais perceptível nos hidrogênios mais próximos da ligação azo, ou seja, nos hidrogênios ligados aos anéis benzênicos, sendo o efeito mais pronunciado no anel ligado diretamente ao grupo azo. Os hidrogênios presentes neste anel sofrem deslocamentos químicos relativamente acentuados, passando de 9,13 e 9,02 ppm para 8,81 e 7,93 ppm respectivamente. Percebe-se ainda, mas com uma extensão muito menor, uma pequena duplicação dos hidrogênios alifáticos como observado no pico em 3,97 ppm, onde um pico de pequena intensidade pode ser observado à direita do triplete relativo ao isômero *trans*. Este fenômeno é proveniente da diferença estrutural decorrida da foto-isomerização promovida pela incidência de luz.⁸⁵ Esta duplicação de picos não é visualizada quando a análise foi realizada em benzeno a 60 °C (figura 37a), visto que nesta temperatura o equilíbrio é deslocado para a forma *trans*, termodinamicamente mais estável. Observa-se ainda uma variação nos deslocamentos químicos entre os espectros da figura 37. Esta é devido a diferença de polaridade entre os solventes utilizados, além da diferente interação com o soluto.

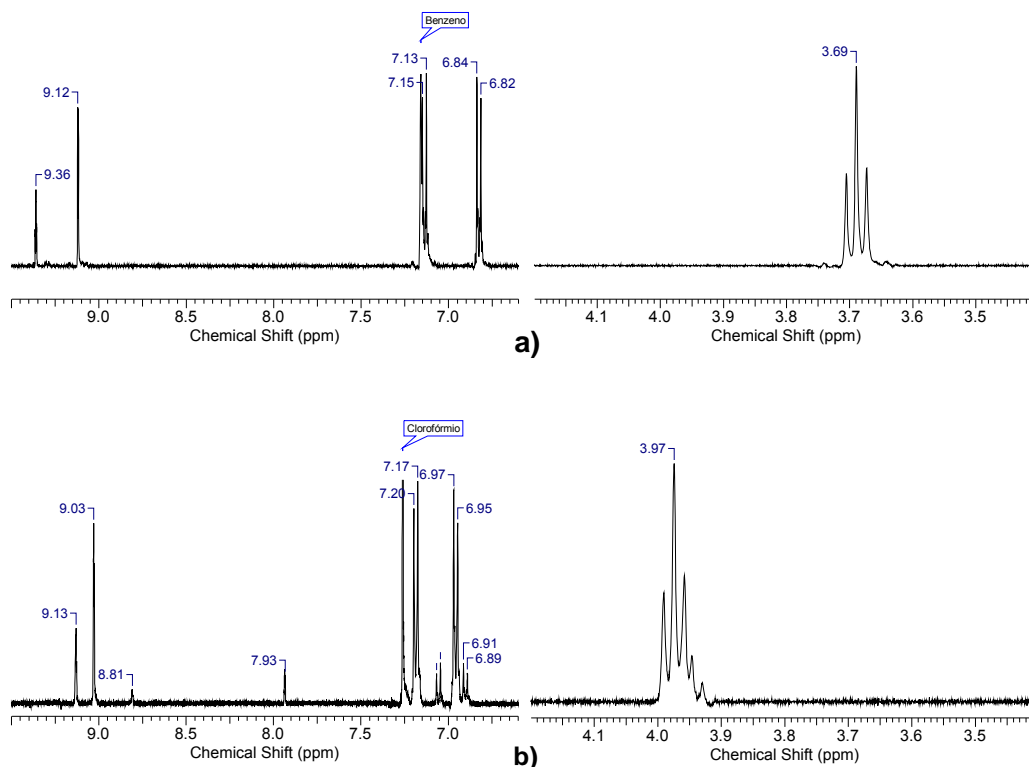


Figura 37 – Espectros de RMN-¹H do composto **EST4** mostrando a presença do isômero *cis*, cujos deslocamentos químicos são diferentes do isômero *trans*. Observa-se ainda efeito do solvente sobre os deslocamentos químicos do isômero *trans*. a) espectro em benzeno-d₆ na temperatura de 60 °C. b) espectro em clorofórmio deuterado à temperatura ambiente.

A segunda molécula alvo foi obtida pela reação entre o ácido **23** e o intermediário **31**, dando origem ao composto **EST8**, cujo espectro de RMN- ^1H é apresentado na figura 38. Na região de 9 ppm, observa-se dois picos (9,13 e 9,02 ppm) os quais são relativos aos hidrogênios dos anéis benzênicos ligados ao grupo azo. Os outros três picos referentes aos hidrogênios ligados aos anéis benzênicos estão localizados entre 6 e 7 ppm. Nota-se que dois picos estão sobrepostos, de modo que uma análise mais detalhada revela um dubleto em 6,80 ppm e um singleto em 6,82 ppm. Igualmente as moléculas contendo longas cadeias alifáticas apresentadas anteriormente, na região compreendida entre 4,0 e 0,8 ppm estão localizados os picos atribuídos aos hidrogênios das cadeias alifáticas.

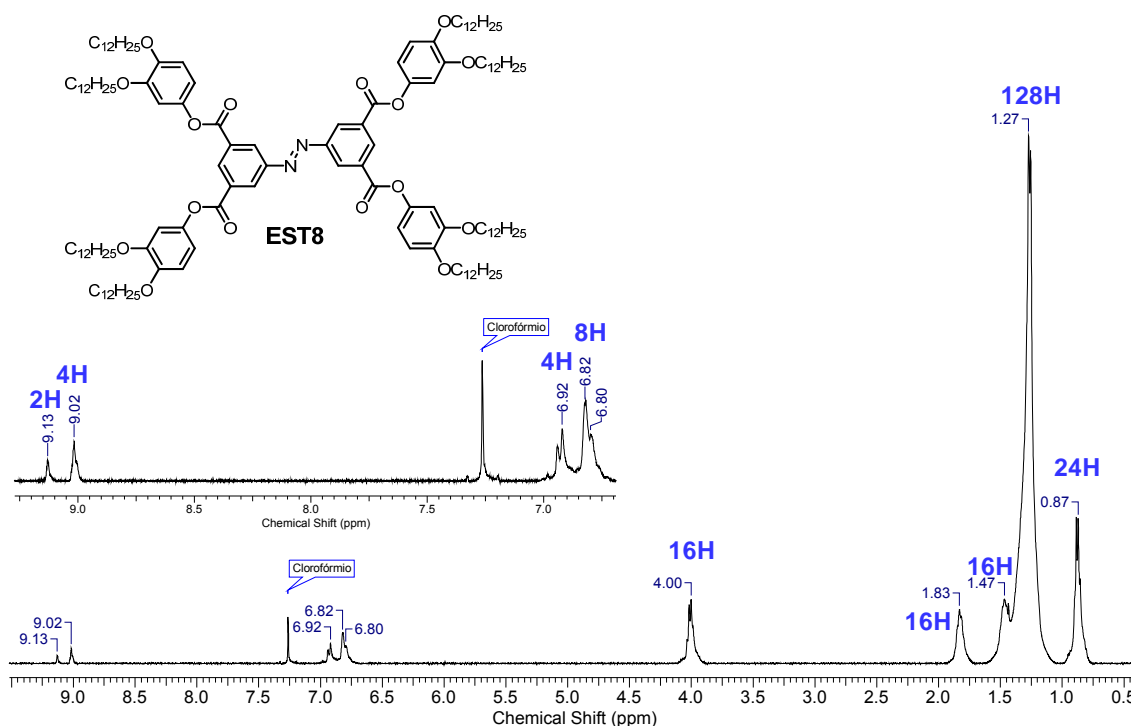


Figura 38 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **EST8** em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e do clorofórmio em 7,26 ppm.

A última molécula alvo do grupo **EST** foi preparada pela esterificação do ácido **23** utilizando o derivado fenólico **38**, gerando o composto **EST12** que contém 12 cadeias alifáticas e 8 grupos ésteres. O espectro de RMN- ^1H (figura 39) traz os sinais bem definidos, apresentando picos em 9,18 e 9,09 ppm, ambos referentes aos hidrogênios dos anéis benzênicos ligados ao grupo azo. Outros quatro sinais podem ser vistos entre 7,5 e 7,0 ppm. Os dois dubletos em 7,37 e 7,32 ppm são atribuídos aos hidrogênios presentes nos anéis

aromáticos situados entre os dois grupos ésteres. Já o singlete em 7,42 ppm é relativo aos hidrogênios dos anéis provenientes do ácido gálico, enquanto que o pico em 7,26 é referente ao solvente utilizado para a obtenção do espectro de RMN- ^1H . Na região de mais alto campo compreendida abaixo de 4,1 ppm são encontrados os hidrogênios das cadeias alifáticas.

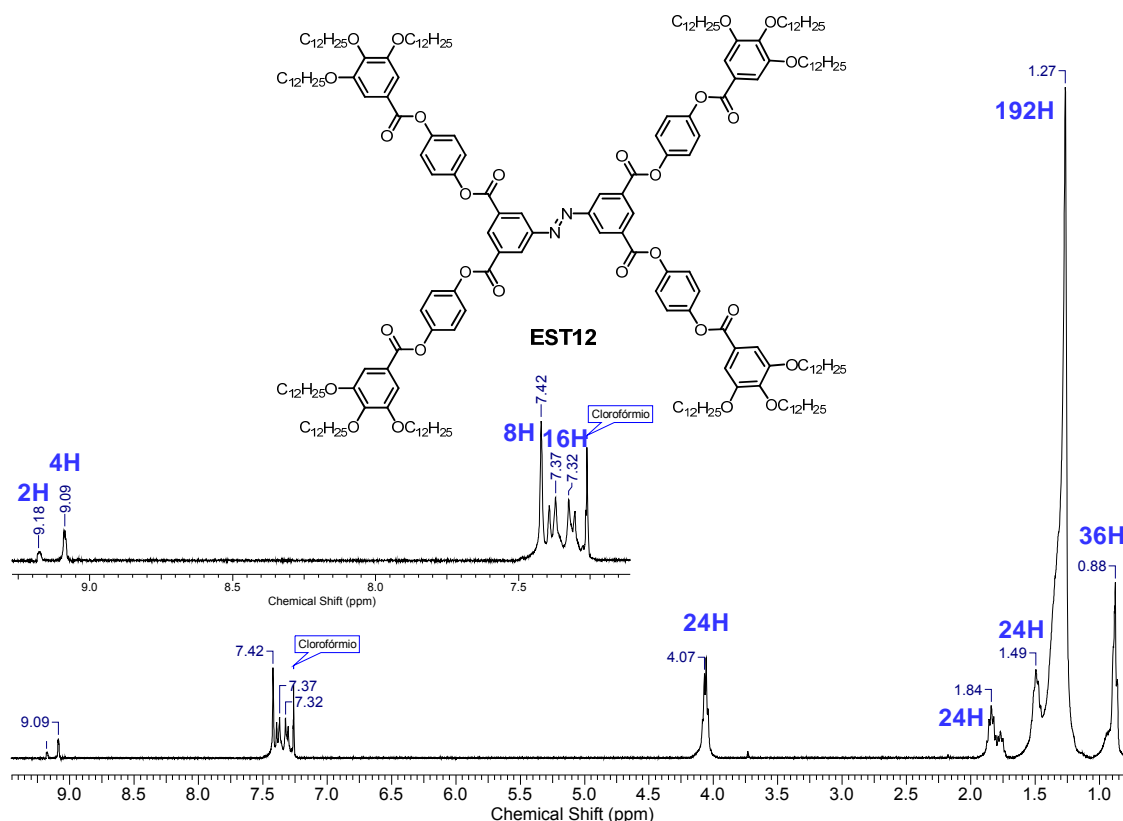


Figura 39 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **EST12** em cloroformio deuterado (400 MHz). No detalhe o pico dos hidrogênios aromáticos e do cloroformio em 7,26 ppm.

A primeira molécula alvo contendo grupos amida foi sintetizada a partir do ácido **23** e do intermediário chave 4-dodeciloxianilina (**41**), gerando o composto **AMD4**. Como já comentado anteriormente, as moléculas alvo deste grupo não puderam ser caracterizadas completamente através da análise de RMN, o motivo como pode ser visto na figura 40 é a pequena definição dos picos. Os sinais alargados de alta intensidade, apesar de não terem a multiplicidade esperada, dão a indicação do número de hidrogênios como também aos quais se referem. Porém na região de baixo campo esse problema é agravado pela pequena quantidade de hidrogênios presentes, o que faz com que os sinais possuam baixas intensidades, dificultando a sua visualização, como pode ser observado na região entre 8,0 e 8,5 ppm. Nesta região existe um pico bastante alargado que é atribuído aos dois tipos de

hidrogênios dos anéis benzênicos ligados ao grupo azo. Já os sinais alargados em 7,70 e 7,12 ppm são relativos aos hidrogênios do anel aromático derivado da anilina **41**, sendo que era esperada a presença de dois dubletos. O sinal em 7,39 ppm é referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios da amida. Observa-se ainda o pico do clorofórmio em 7,26 ppm.

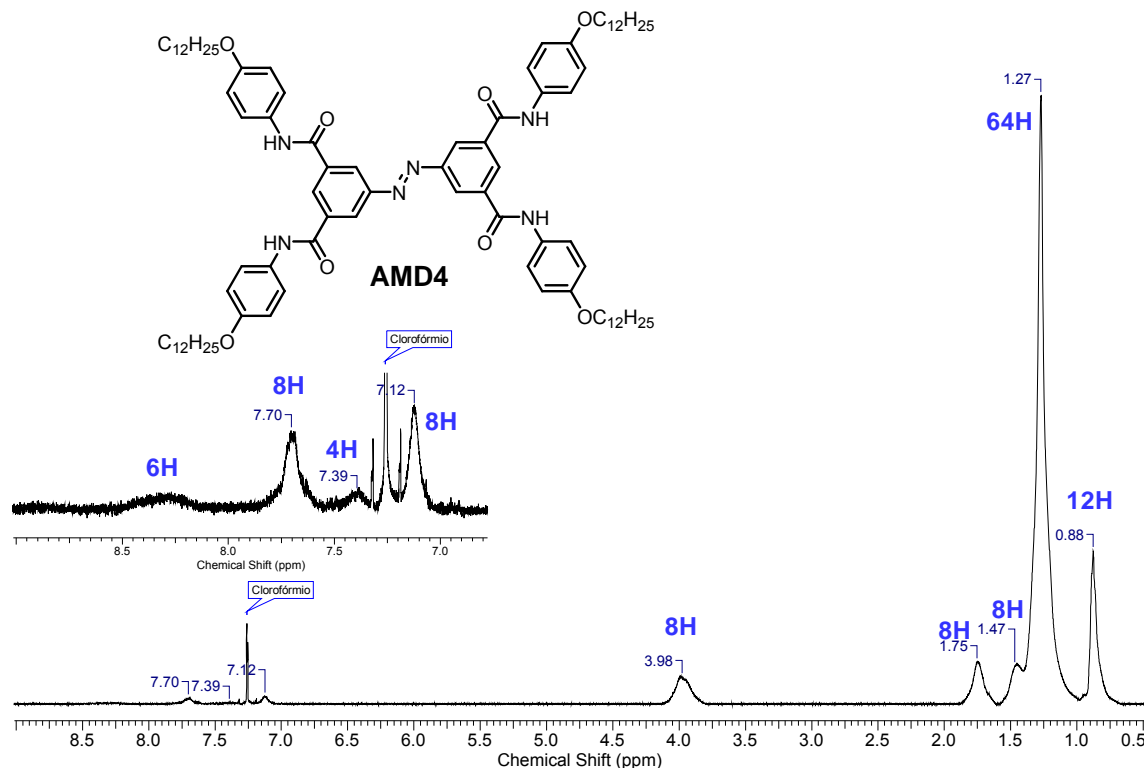


Figura 40 – Espectro de RMN-¹H da molécula alvo **AMD4** em clorofórmio deuterado (400 MHz). A baixa definição dos picos dificulta sua interpretação.

A segunda molécula da série, o **AMD8**, preparada entre o ácido **23** e o intermediário **43**, também possui o RMN-¹H com baixa definição dos picos (figura 41). Na região de baixo campo compreendido entre 6,5 e 9,5 ppm vários sinais são verificados. Atribui-se os sinais em 6,72, 7,19 e 7,52 ppm aos hidrogênios dos anéis aromáticos que contém as cadeias alifáticas, e os sinais em 8,29 e 8,54 ppm aos hidrogênios dos anéis ligados ao grupo azo. Esta atribuição é realizada baseada nas integrações de cada sinal bem como pela comparação com os RMN-¹H já apresentados. O sinal remanescente, em 9,25 ppm, é designado como sendo dos hidrogênios das ligações amida.

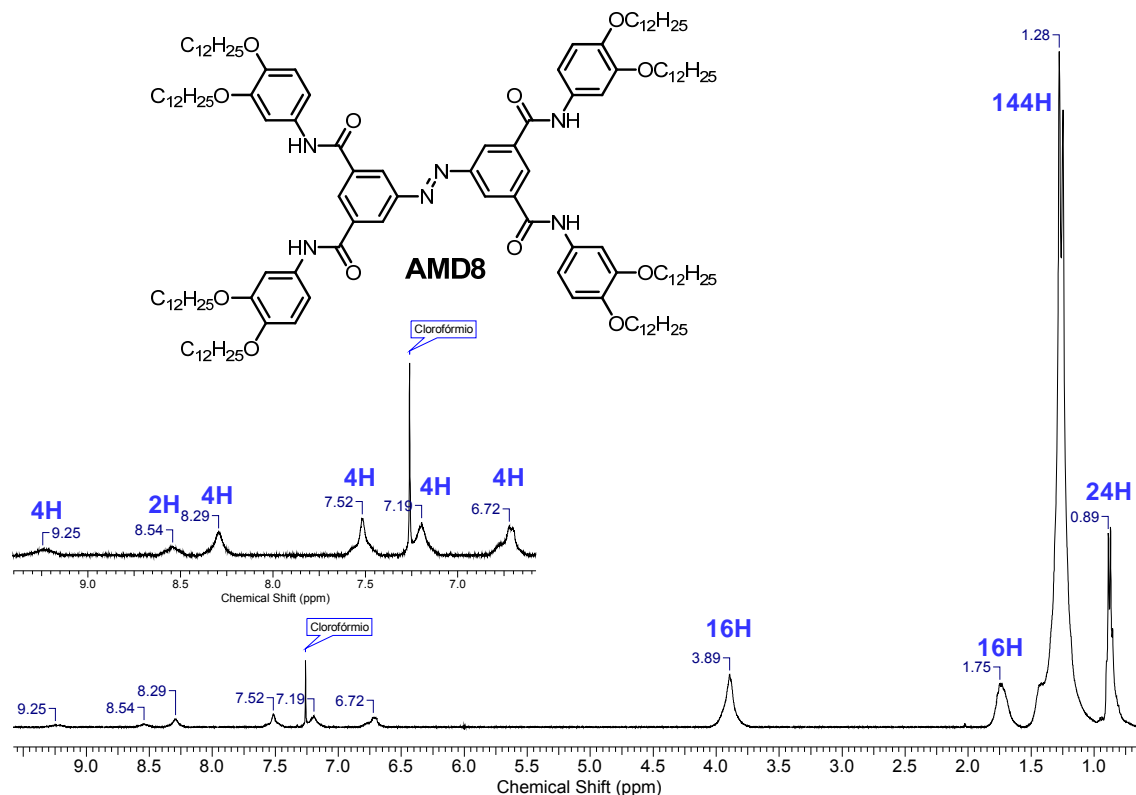


Figura 41 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo AMD8 em clorofórmio deuterado (400 MHz). A presença de picos bastante alargados dificulta a caracterização do respectivo composto.

Posteriormente, preparou-se a molécula alvo através da reação entre o composto **23** e 4,2 equivalentes do composto **46**, obtendo a molécula **AMD12** cujo RMN- ^1H , semelhantemente aos outros do mesmo grupo, não apresenta os sinais bem definidos (figura 42). Além disso, a grande quantidade de hidrogênios alifáticos faz com que os hidrogênios ligados a anéis benzênicos, presentes em quantidades relativamente pequenas, sejam um pouco suprimidos, sendo difícil a sua identificação. A exemplo disso, poucos são os sinais verificados na região entre 7,0 e 9,0 ppm, na qual estariam os hidrogênios ligados a anéis benzênicos e também ligados aos nitrogênios dos grupos amida.

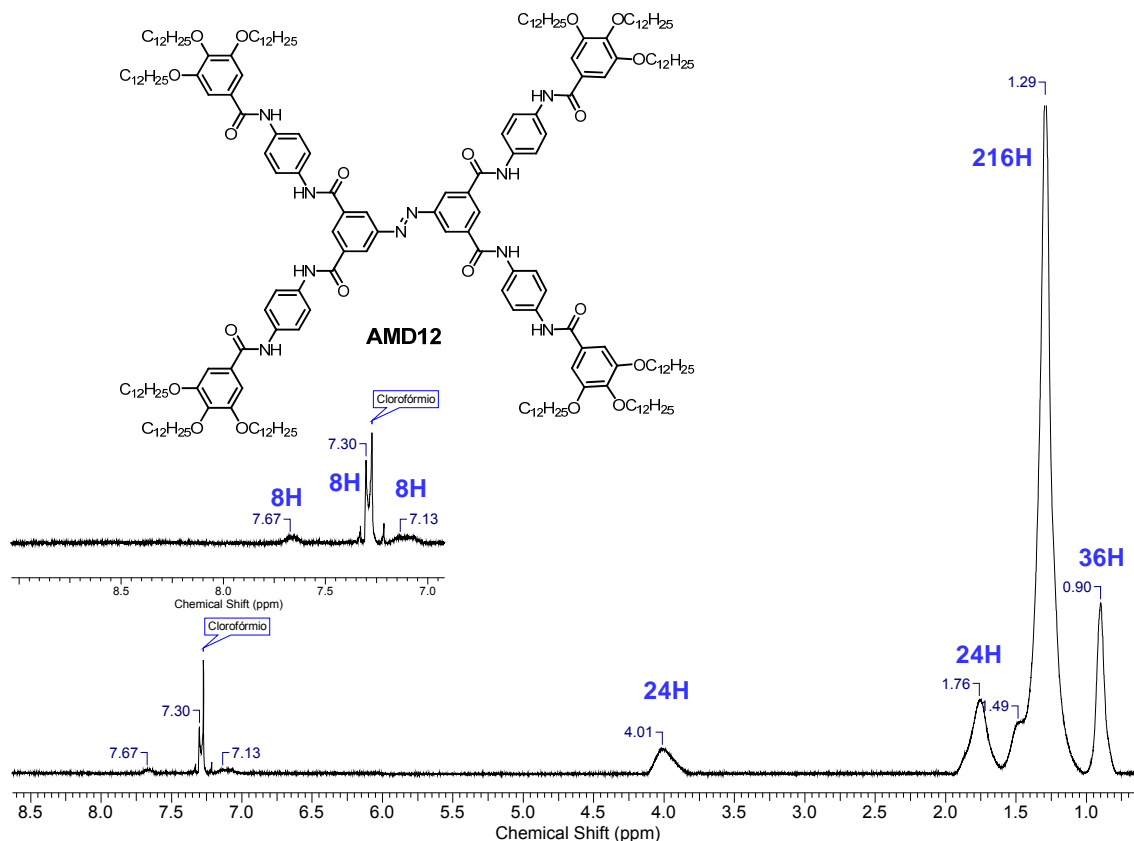


Figura 42 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **AMD12** em clorofórmio deuterado (400 MHz). Nota-se a ausência de vários picos na região de baixo campo devido ao alargamento dos picos e também da supressão ocasionada pela grande quantidade de hidrogênios alifáticos.

Esta baixa definição dos picos nos RMN do grupo **AMD** provavelmente é advinda de uma grande interação intermolecular proveniente do grande número de ligações do tipo amida, favorecendo o aparecimento das ligações de hidrogênio. Essa interação é macroscopicamente verificada pela formação de géis no interior dos tubos de RMN. Isto pode ser visualizado na figura 43 para soluções relativamente concentradas dos compostos **AMD4** (à esquerda), **AMD8** (no centro) e **AMD12** (à direita), todas em clorofórmio. Em soluções bastante diluídas este fenômeno não ocorre, porém neste caso a obtenção de um espectro de RMN torna-se muito moroso.

Portanto, devido as dificuldades encontradas na interpretação do RMN- ^1H e também na de RMN- ^{13}C , as moléculas alvo do grupo **AMD** foram melhor caracterizadas por IV e CHN. No IV, as principais bandas verificadas foram as referentes a ligação N-H de amidas em torno de 3280 cm^{-1} e das carbonilas em 1650 cm^{-1} . No caso do composto **AMD12**, verifica-se a presença de duas bandas N-H (3434 e 3287 cm^{-1}) e duas de carbonilas (1656 e 1648 cm^{-1}), devido a presença de grupos amida adicionais.



Figura 43 – Soluções gelificadas dentro dos tubos de RMN. Os compostos são o **AMD4** (a esquerda), **AMD8** (no centro) e **AMD12** (a direita) sendo clorofórmio o solvente utilizado.

Por fim, o último grupo de moléculas alvo foi sintetizado, iniciando-se pelo composto **OXD4**, o qual foi preparado a partir do ácido **23** e do derivado do heterociclo tetrazólico **49**. A reação se processa como apresentado na figura 44, iniciando pelo ataque nucleofílico do nitrogênio tetrazólico (**I**) à carbonila do cloreto de ácido. Posteriormente, um rearranjo molecular promove a liberação de nitrogênio. Por fim, um ataque intramolecular leva a formação do anel 1,3,4-oxadiazol (**VI**).^{86,87.}

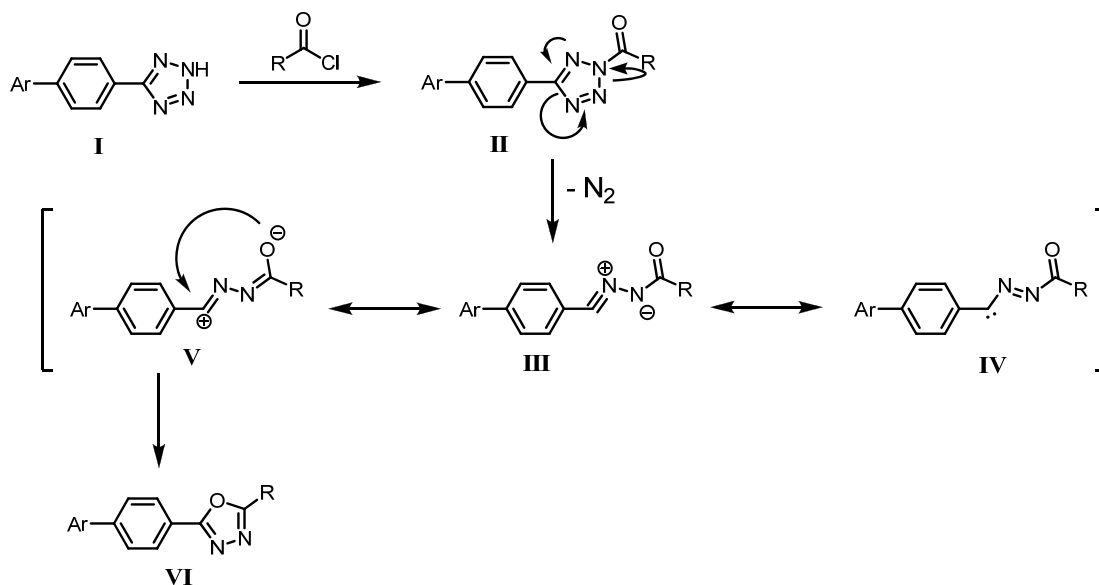


Figura 44 – Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol a partir do heterociclo tetrazol e um cloreto de ácido.

Após a reação e purificação do composto **OXD4**, sua estrutura foi caracterizada através da análise de RMN- ^1H (figura 45), onde na região de baixo campo compreendida entre 7 e 9 ppm temos, como esperado, quatro picos. Os dois primeiros, situados em 8,84 e 8,73 ppm, são atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos ligados ao grupo azo. Já os outros dois picos, ambos dubletos situados em 8,06 e 7,01 ppm, referem-se aos hidrogênios dos anéis aromáticos ligados as cadeias alifáticas. Por fim, os picos em 4,00, 1,81, 1,48, 1,28 e 0,89 são relativos aos hidrogênios das quatro cadeias alifáticas. Vale lembrar que o pico em 7,26 ppm é apenas o sinal do clorofórmio deuterado, solvente utilizado para obtenção do espectro.

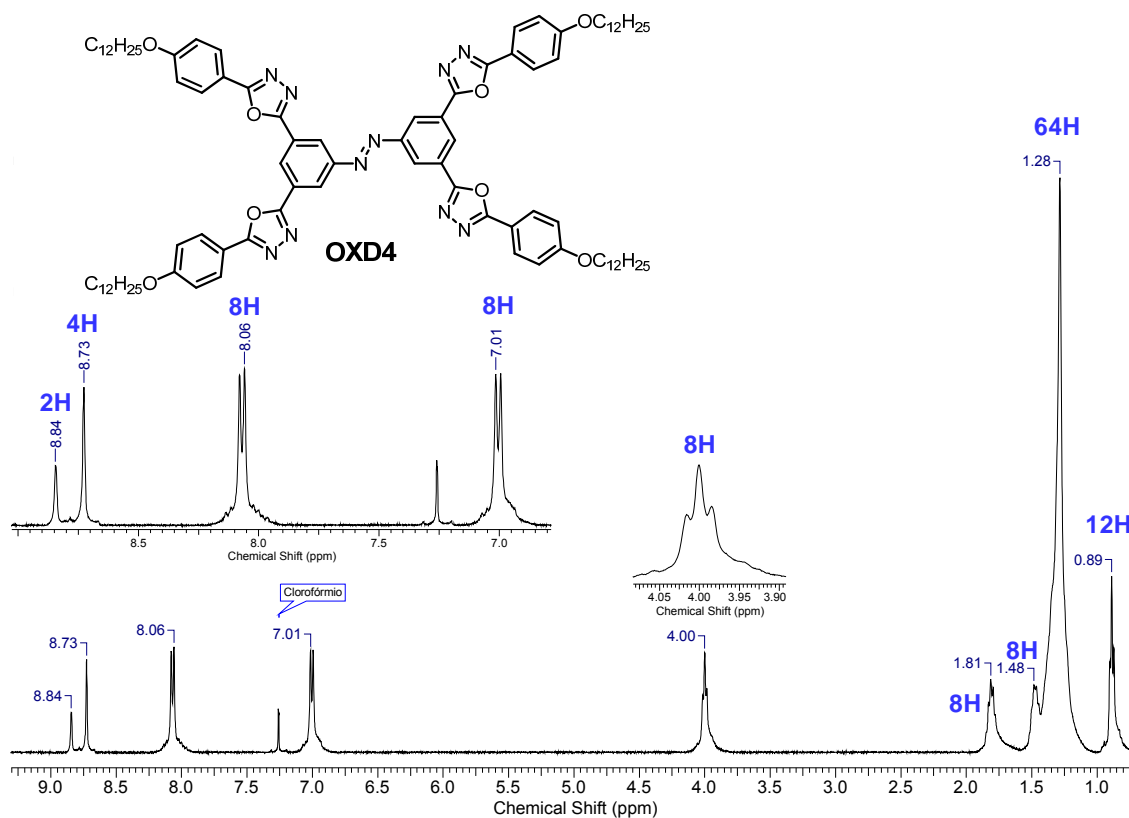


Figura 45 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **OXD4** em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe estão os hidrogênios dos anéis aromáticos e dos metilenos ligados ao oxigênio.

Finalmente, a última molécula alvo planejada neste trabalho foi sintetizada através da combinação do ácido **23** e o derivado do heterociclo tetrazólico **52**, seguindo o mesmo mecanismo apresentado para o composto **OXD4**. O RMN- ^1H para o composto **OXD8** puro é apresentado na figura 46. De modo análogo aos outros apresentados anteriormente, os picos em 9,05 e 8,95 ppm referem-se aos hidrogênios dos anéis benzênicos ligados aos grupo azo.

Já os dubletos em 7,78 e 7,02 ppm e o singlete em 7,02 ppm são atribuídos aos anéis aromáticos contendo as cadeias alifáticas. Estas por sua vez, apresentam seus hidrogênios na região compreendida entre 4,1 e 0,8 ppm.

As outras análises realizadas (IV, CHN e RMN- ^{13}C) estão descritas na seção experimental. Os espectros de RMN- ^{13}C da unidade central **23**, dos intermediários **26**, **31**, **38**, **41**, **43**, **46**, **49** e **52**, além das moléculas alvo (com exceção do grupo **AMD**) também estão apresentados na seção experimental.

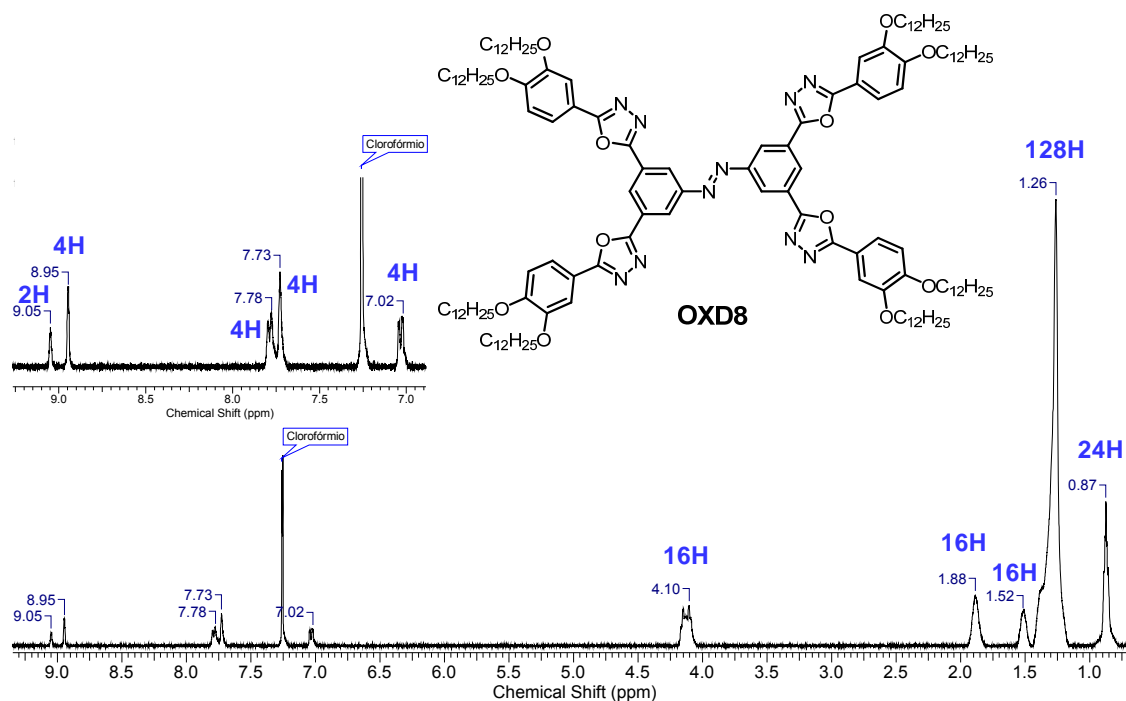


Figura 46 – Espectro de RMN- ^1H da molécula alvo **OXD8** em clorofórmio deuterado (400 MHz). No detalhe observa-se os hidrogênios dos anéis aromáticos e o pico do clorofórmio em 7,26 ppm.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE MESOFASES E PROPRIEDADES TÉRMICAS

Todos os compostos finais tiveram suas transições térmicas caracterizadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-x em baixo ângulo (XRD). Além disso, a estabilidade dos materiais foi investigada através de análise termo-gravimétrica (TGA). Os resultados de DSC aliados a MOLP e de TGA estão resumidamente apresentados na tabela 1, porém serão mais detalhadamente analisados no decorrer desta discussão, seguindo uma ordem crescente na complexidade do comportamento térmico do material.

De acordo com os dados apresentados na tabela 1, é possível inferir que o número de cadeias alifáticas não possui muita influência sobre a estabilidade térmica das moléculas alvo. Esta é mais influenciada pelos grupos funcionais presentes, sendo que as moléculas contendo o grupo amida ou o heterociclo 1,3,4-oxadiazol são ligeiramente mais estáveis termicamente que as contendo o grupo éster. Entretanto, o número de cadeias alifáticas possui influência direta sobre o comportamento líquido-cristalino dos respectivos materiais.

Tabela 1 – Transições e estabilidade térmica dos compostos finais.

Compostos	Transições ^a	T (ΔH) ^a aquecimento	T (ΔH) ^a resfriamento	T _{dec.} ^b
EST4	Cr-Cr'	132,5 (64,5)	-	353
	Cr'-I	167,2 (69,5)	159,2 (- 70,8)	
EST8	Cr-Cr'	51,2 (3,2) ^c	-	341
	Cr'-Cr''	67,0 (32,8) ^c	-	
	Cr''-Cr'''	108,4 (4,4)	-	
	Cr'''-I	154,4 (0,9)	-	
EST12	Cr-Cr'	133,8 (1,4)	120,6 (- 2,2)	363
	Cr'-I	160,4 (7,3)	156,2 (- 8,0)	
AMD4	Cr-Cr'	195,1 (36,8)	171,8 (- 16,2)	360
	Cr'-I	241,0 (42,8)	230,6 (- 34,8)	
AMD8	Cr-Col _h	126,5 (11,1)	196,2 (- 3,9)	388
	Col _h -I	221,5 (25,0)		
AMD12	Cr-Cr'	187,4 (13,4) ^c	-	403
	Cr'-Cr''	213,9 (20,5) ^c	-	
	Cr''-I	233,1 (4,9) ^c	-	
OXD4	Cr-I	212,0 (48,0)	197,0 (- 46,8)	392
OXD8	Cr-Cr'	83,9 (39,0) ^c	-	384
	Cr'-Col _h	102,0 (11,9) ^c	-	
	Col _h -I	236,6 (5,4)	223,8 (- 2,8)	

Temperaturas apresentadas em °C e variações de entalpia em kJ mol⁻¹. ^a Transições determinadas por DSC e confirmadas por MOLP, usando taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹ durante o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento. ^b Valor determinado por TGA, sendo este referente ao começo de decomposição em atmosfera de N₂ com aquecimento de 10 °C min⁻¹. ^c Valores energéticos estimados a partir da deconvolução das bandas sobrepostas.

Dentre os produtos finais sintetizados, o composto **EST4** é o que apresenta a melhor característica de um sólido ordinário. Ao ser analisado por MOLP, não existe nenhuma textura óptica que lembre qualquer característica líquido-cristalina, sendo este comportamento confirmado através de DSC (figura 47). Esta confirmação está baseada em alguns fatos, como por exemplo, o de que a energia da transição endotérmica referente a fusão para o isotrópico, ou seja, o estado líquido, possui um valor energético muito elevado ($\approx 69 \text{ kJ mol}^{-1}$), diferentemente dos casos onde a transição para o isotrópico é precedida por uma mesofase, onde a respectiva energia é bastante inferior, geralmente não ultrapassando os 10 kJ mol^{-1} .

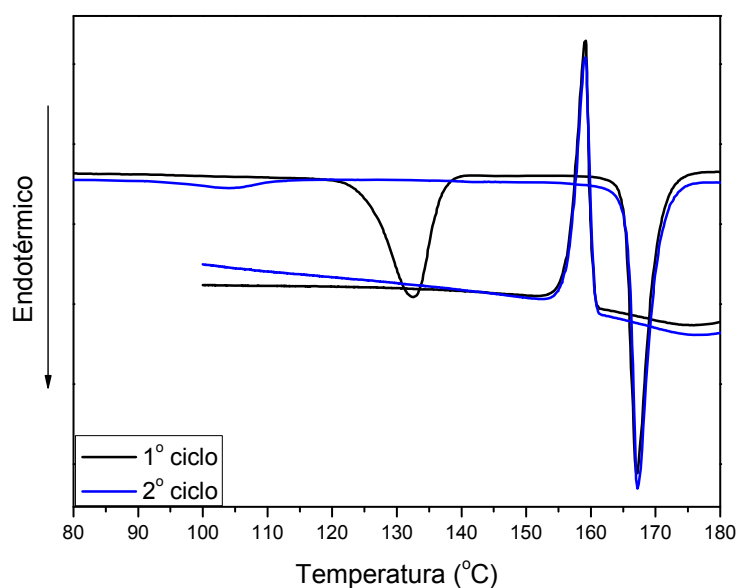


Figura 47 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **EST4** (taxa de aquecimento: $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Para afirmar a cristalinidade do material abaixo da temperatura de fusão, foram realizadas medidas de XRD em baixos ângulos e com temperatura variável. Os difratogramas do líquido e do sólido estão apresentados na figura 48. Através desta comparação, é facilmente perceptível que na fase líquida ($200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), não existe organização nenhuma, visto a ausência de sinais, excetuando-se os referentes a fase líquida propriamente dita. Já na temperatura de $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o surgimento de vários sinais cujas medidas não submetem a nenhuma relação geométrica de mesofase, além da presença de sinais em ângulos mais altos, confirmam a presença de um estado sólido e cristalino. O sinal de mais alta intensidade em torno de $2,23 \text{ } 2\theta$ corresponde aproximadamente ao diâmetro molecular.

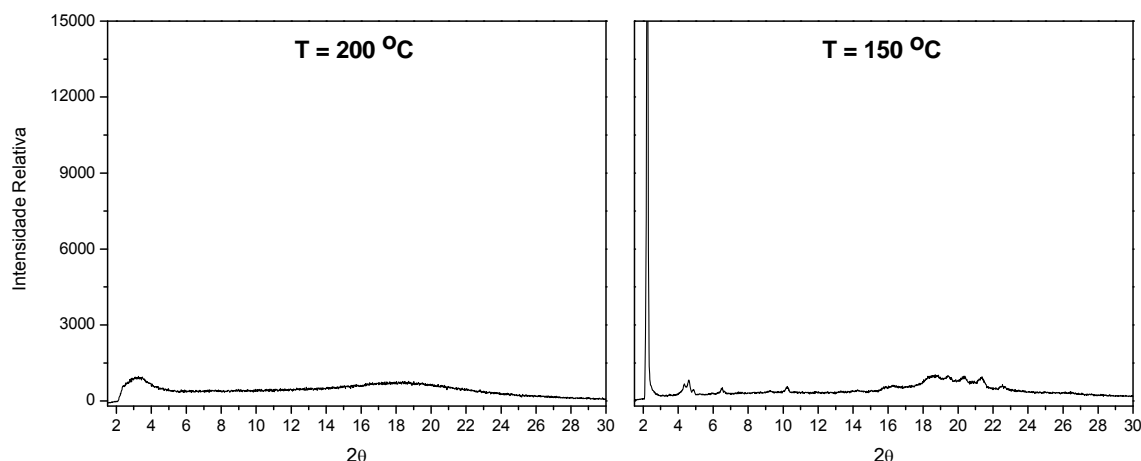


Figura 48 – Difratoograma comparativo do composto **EST4** nas temperaturas de 200 °C e 150 °C.

De maneira análoga, o produto final **OXD4** também não apresenta características líquido-cristalinas, fundindo para o estado líquido em 212,0 °C (figura 49). Apesar de apresentar uma cristalização não muito característica para um sólido, a ausência de qualquer outra banda endotérmica, bem como a alta energia envolvida na fusão (ver tabela 1), descartam a possibilidade de ser um cristal líquido.

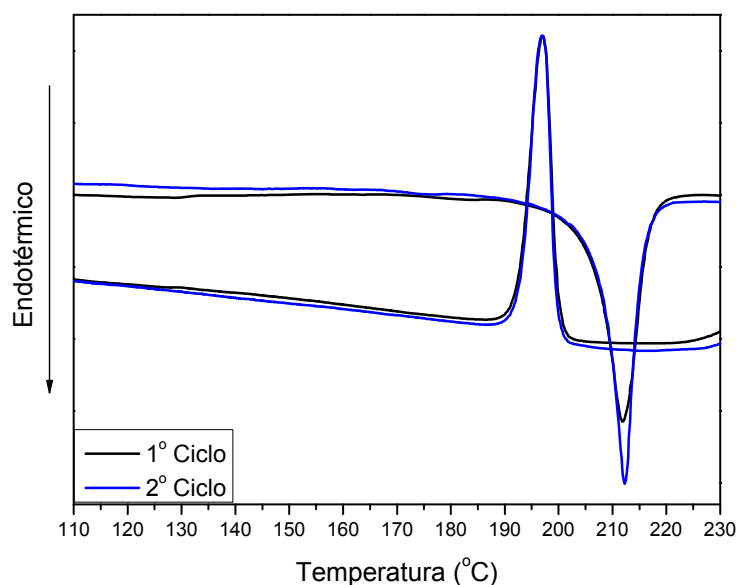


Figura 49 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **OXD4** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

Novamente neste caso, a presença de vários picos no difratograma obtido em temperatura ligeiramente inferior ao ponto de fusão do material, vem a confirmar a cristalinidade do composto **OXD4** (figura 50).

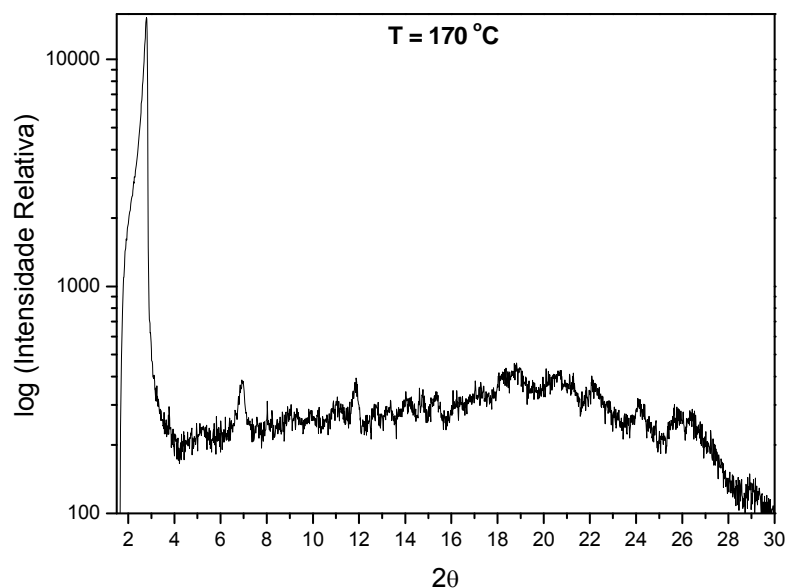


Figura 50 – Difratograma do composto **OXD4** na temperatura de 170 °C. Para uma melhor visualização dos sinais de baixa intensidade, o eixo Y foi apresentado em escala logarítmica.

Dentre os compostos finais contendo apenas 4 cadeias alquílicas, o **AMD4** foi o que mais gerou dúvidas acerca de um possível comportamento líquido-cristalino durante a análise realizada em MOLP. Durante o aquecimento, em torno de 195 °C, o material sofreu um amolecimento, passando de um estado sólido para um estado ceroso, com uma elevada viscosidade, aspecto este típico de cristais líquido colunares. Continuando o aquecimento, o material fundiu então para o líquido isotrópico. Durante o resfriamento, o material solidificou com uma textura semelhante a de cristais líquidos discóticos, apresentando vários domínios esferulíticos (figura 51).

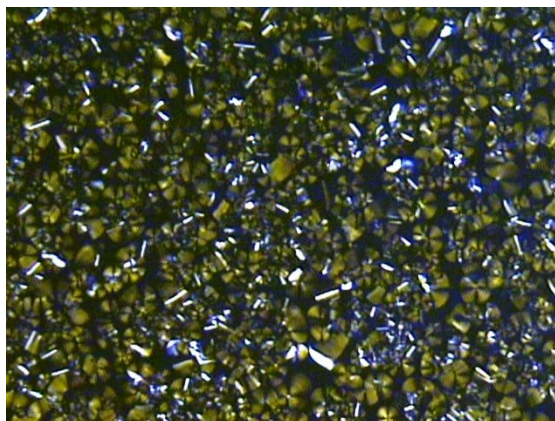


Figura 51 – Textura apresentada pelo composto **AMD4** em MOLP, na temperatura de 224,9 °C, durante resfriamento com taxa de 1°C por minuto. Microfotografia com ampliação de 200X.

Porém novamente neste caso, as análises de DSC e XRD desmentem a situação. O elevado valor energético na banda endotérmica em 241,0 °C (42,8 kJ mol⁻¹), indica uma transição do estado sólido para o líquido (figura 52). Deste modo, a banda em 195,1 °C, também de elevado valor energético (38,8 kJ mol⁻¹), não passa de uma transição do tipo cristal-cristal, com um grande amolecimento do material.

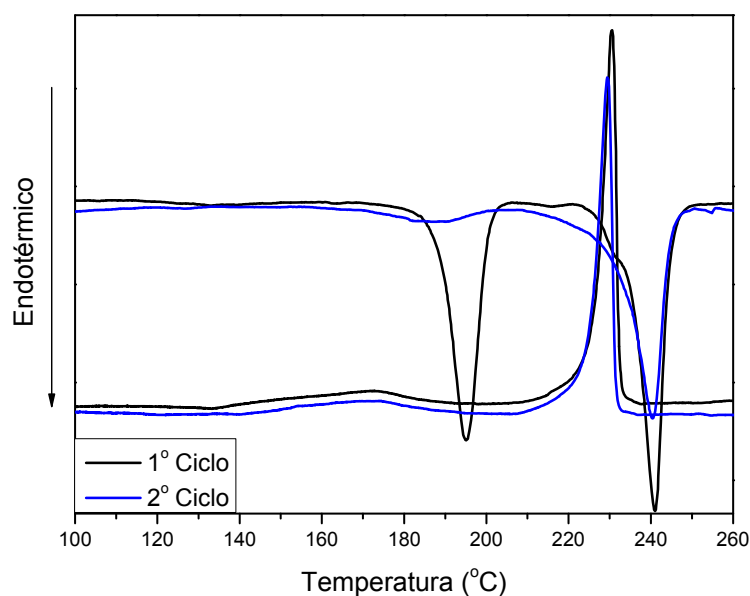


Figura 52 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **AMD4** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

Os indícios obtidos pela comparação dos resultados obtidos em MOLP e DSC são confirmados por XRD. Na comparação dos difratogramas obtidos em 215 e 100 °C (figura 53), vemos o aparecimento de uma grande quantidade de sinais inclusive em ângulos mais elevados. A diferença entre os difratogramas está basicamente na sobreposição de alguns sinais e uma intensificação dos mesmos. Aliado com o fato de não haver uma razão geométrica entre os sinais que possa levar a algum tipo de arranjo mesomórfico conhecido, confirma-se a ausência de uma fase líquido-cristalina, sendo apenas uma transição entre dois estados sólidos diferentes.

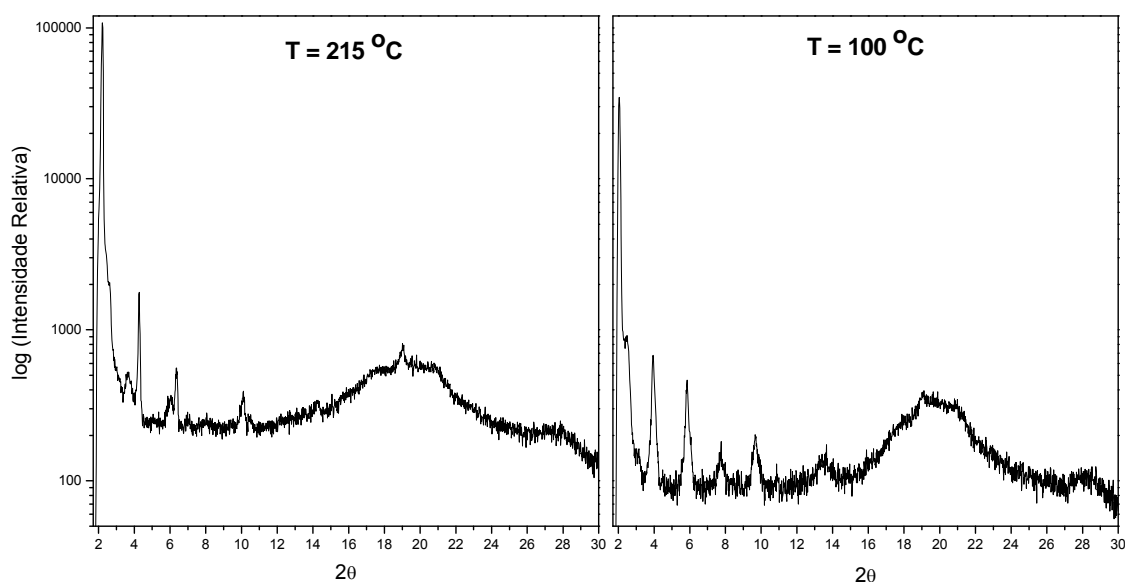


Figura 53 – Difratograma comparativo do composto **AMD4** nas temperaturas de 215 °C e 100 °C.

O aumento no número de cadeias alifáticas nas moléculas sintetizadas trouxe resultados térmicos bastante interessantes, como no caso do composto **OXD8**, onde uma mesofase colunar hexagonal, bastante estável e organizada, surgiu. Na análise de DSC (figura 54) é possível observar, durante o primeiro ciclo de aquecimento, dois sinais endotérmicos sobrepostos. Através da deconvolução dos respectivos sinais, utilizando para isso duas gaussianas cujos máximos encontram-se na mesma região de cada um dos respectivos sinais, foi possível estimar o valor energético de cada sinal endotérmico isoladamente. O sinal em 83,9 °C (39,0 kJ mol⁻¹) refere-se a uma transição do tipo cristal-cristal, enquanto que o sinal de menor intensidade energética localizado em 102,0 °C (11,9 kJ mol⁻¹) é atribuído a fusão para a mesofase hexagonal colunar. Esta atribuição é realizada levando-se em conta que durante o segundo aquecimento, o primeiro sinal endotérmico não aparece. Isto é explicado,

pois durante a recristalização, a estrutura cristalina adotada pelo material pode não ser a termodinamicamente mais estável, diferentemente do que acontece durante a lenta solidificação do material. A transição para o isotrópico ocorre apenas na temperatura de 236,6 °C, caracterizada pela sua energia envolvida relativamente baixa (5,4 kJ mol⁻¹).

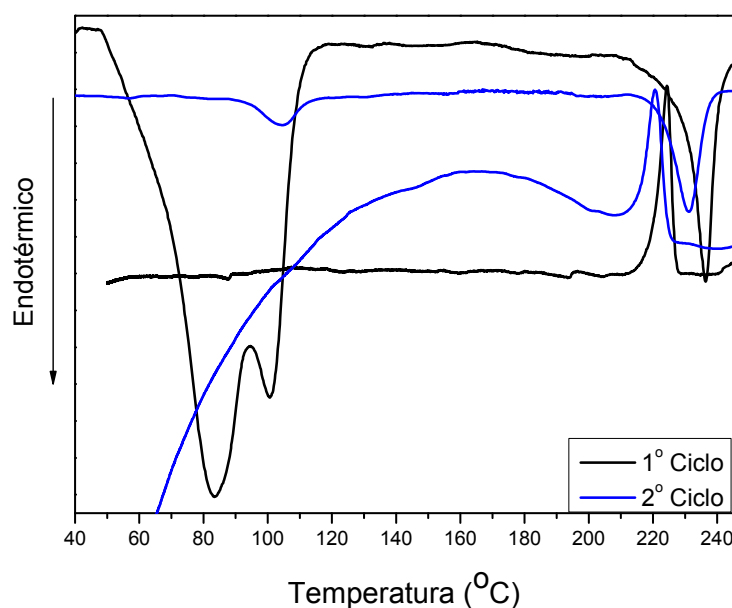


Figura 54 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **OXD8** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

É durante o resfriamento, porém, que algo bastante interessante ocorre. No primeiro resfriamento, observamos um sinal exotérmico referente a passagem do líquido para a mesofase colunar hexagonal. No entanto, continuando-se o resfriamento, não é observada a solidificação do material. No segundo aquecimento, o sinal de fusão para a mesofase volta a aparecer, porém com uma intensidade bastante reduzida, indicando que o material estava parcialmente em um estado super-resfriado. Esse comportamento é reproduzível, voltando a ocorrer no segundo resfriamento.

A textura apresentada na mesofase é típica de cristais líquidos hexagonais colunares, apresentando domínios de crescimento dendrítico e regiões focais cônicas, com grandes áreas homeotrópicas entre elas (figuras 55a-e). Mesofases colunares retangulares apresentam os mesmos tipos de texturas que as mesofases hexagonais, porém como será visto adiante na

análise de XRD, a mesofase apresentada pelo composto **OXD8** pode ser confirmada sem ambigüidade como sendo hexagonal.

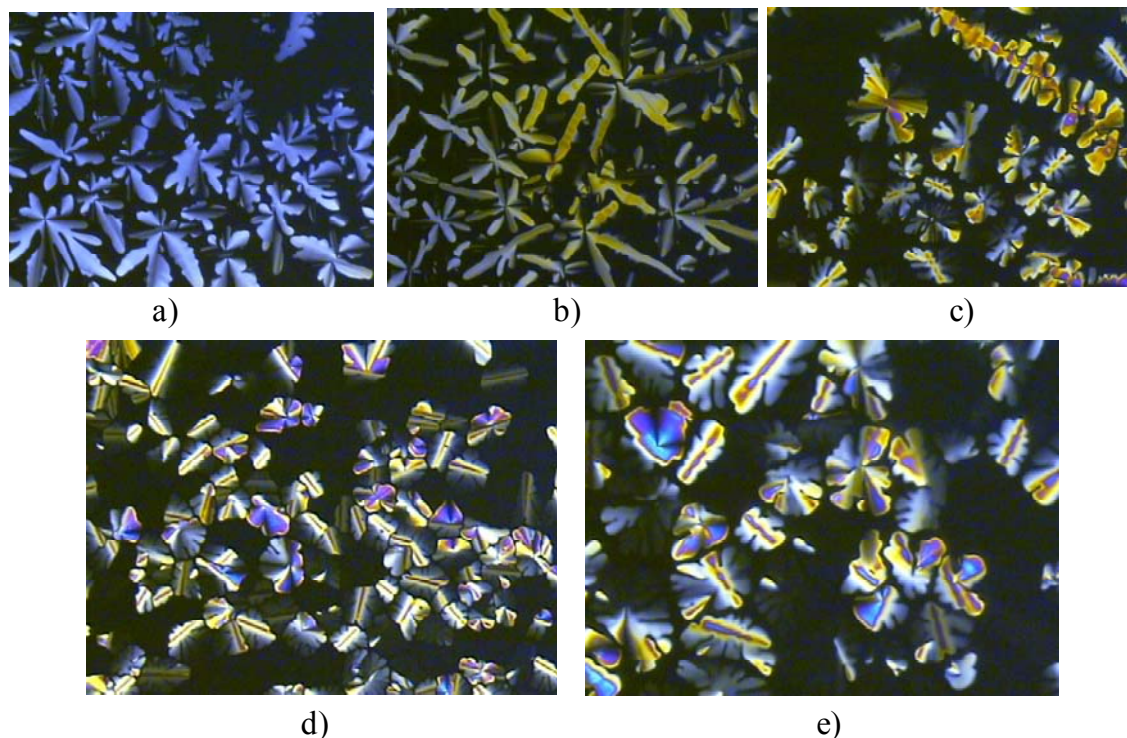


Figura 55 – Microfotografias tiradas em MOLP com ampliação de 100X. Texturas apresentadas pelo composto **OXD8** na mesofase hexagonal colunar, após lento resfriamento a partir do líquido isotrópico. Taxa de resfriamento utilizado foi de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. a) $225,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $221,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) $225,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; d) $221,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; e) $227,9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A análise de XRD na temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 56) mostra resultados consistentes com os obtidos em MOLP e DSC. A presença de apenas um pico de alta intensidade na região de baixo ângulo confirma a mesofase como sendo hexagonal. Este sinal de alta intensidade em $34,6\text{ \AA}$ refere-se a reflexão (100). Já o sinal de baixa intensidade em $17,5\text{ \AA}$ é atribuído como sendo a reflexão (200), visto que a razão entre os sinais está na relação de $d_{100}/\sqrt{4}$. Um sinal alargado em torno de $4,6\text{ \AA}$ está relacionado ao espaçamento periódico entre as cadeias alifáticas flexíveis. Por fim, o sinal de baixa intensidade em $3,4\text{ \AA}$, é designado como a reflexão (001), ou seja, o espaçamento periódico entre os discos sobrepostos em uma coluna.

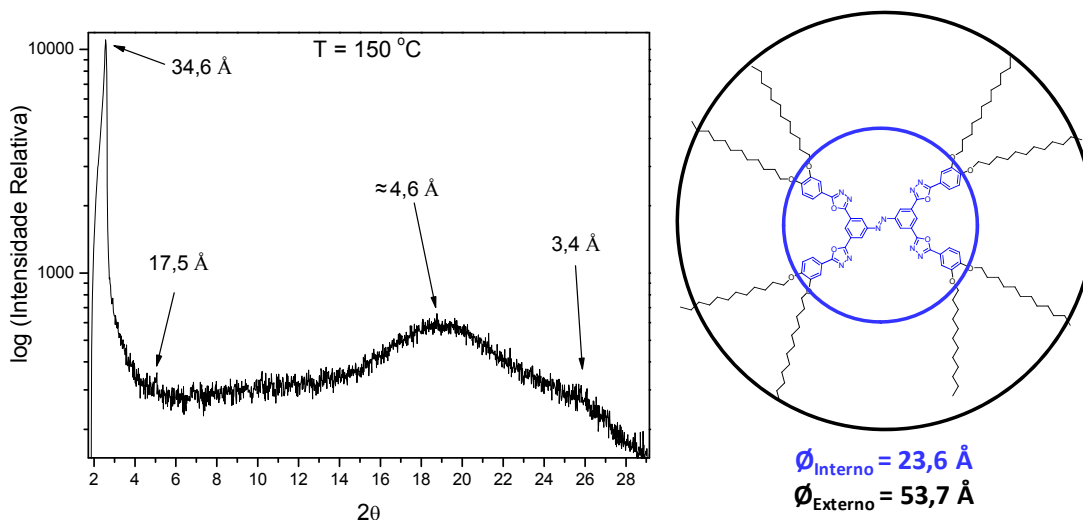


Figura 56 – Difratoograma do composto **OXD8** na mesofase Col_h (temperatura de 150 °C). Na direita, o desenho da respectiva molécula, com detalhe para o diâmetro da estrutura rígida aromática (ϕ_{Interno}) e o diâmetro molecular na sua forma mais estendida (ϕ_{Externo}).

O diâmetro colunar corresponde ao parâmetro de cela, o qual é obtido através da equação 2. Os valores obtidos experimentalmente e os calculados a partir do parâmetro de cela, estão apresentados na tabela 2. Observa-se que o diâmetro da coluna (40,2 Å) apresenta valor intermediário aos diâmetros internos e externos ilustrados na figura 56. Este comportamento corresponde a uma interdigitação das cadeias alifáticas entre as colunas, ou ainda indica que as cadeias não estão na sua forma mais estendida, ou seja, apresentam-se dobradas.^{65,88}

Tabela 2 – Dados e parâmetros obtidos em XRD para o composto **OXD8** a 150 °C.

d_{obs} (Å) ^a	(hkl) ^b	d_{calc} (Å) ^a	Parâmetro de cela ^c
34,6	(100)	34,8	$a = 40,2 \text{ Å}$
17,5	(200)	17,4	
≈ 4,6	Interdigitação das cadeias		
3,4	(001)		

^a Valores observados e calculados para as reflexões observadas através da lei de Bragg. Os valores calculados foram obtidos através da equação 3. ^b h , k e l são os índices de Miller para os reflexões. ^c Valor obtido através da equação 2.

Como comentado anteriormente, o material parece manter um estado super-resfriado durante o resfriamento. Esta característica já havia sido verificada por DSC e MOLP, vindo a ser ratificada agora por XRD, onde vemos uma grande semelhança entre os difratogramas

obtidos nas temperaturas de 30 °C (figura 57) e 150 °C (figura 56), não apresentando a grande quantidade de sinais como nos casos dos compostos **EST4**, **AMD4** e **OXD4**.

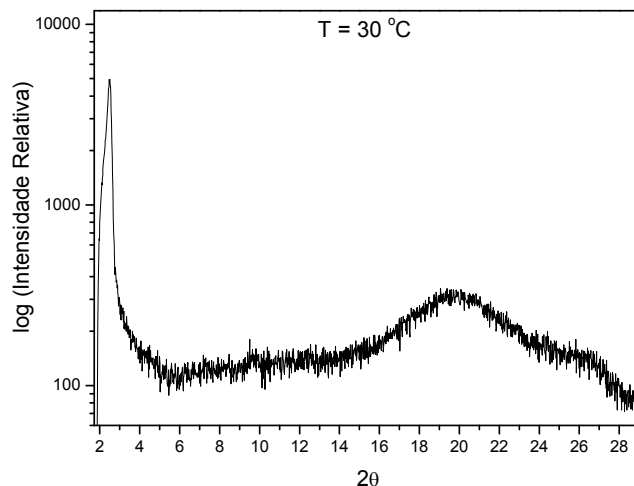


Figura 57 – Difratograma do composto **OXD8** na temperatura de 30 °C, apresentando a grande semelhança com o difratograma obtido a 150 °C.

De maneira análoga, o produto final **AMD8** também apresenta comportamento líquido-cristalino, com mesofase hexagonal colunar. Porém diferentemente do produto **OXD8** (figura 54), este não possui as bandas de transições térmicas completamente definidas e características de um cristal líquido discótico, apresentando a transição da mesofase para o isotrópico com um valor energético maior (25,0 kJ mol⁻¹) do que para a transição sólido – mesofase (11,1 kJ mol⁻¹) (figura 58).

Apesar de apresentar um comportamento térmico não característico, este é condizente com os dados obtidos em MOLP. Neste, observa-se um amolecimento do material, em torno de 126,5 °C, para um estado ceroso. Continuando-se o aquecimento, em 221,5 °C, a amostra transita para o estado líquido, cuja luz não é desviada, sendo completamente extinguida pelos polarizadores. No resfriamento, uma textura típica de uma mesofase colunar hexagonal (ou retangular) é observada (figura 59). Com o abaixamento da temperatura, nota-se apenas um progressivo aumento na viscosidade do material, porém nenhuma solidificação abrupta é percebida, tanto termicamente por DSC, como por alguma mudança na textura do material observado por MOLP. Já no segundo aquecimento, não ocorre a transição do estado sólido para a mesofase, e além disso a transição da mesofase para o estado líquido ocorre aproximadamente 20 °C abaixo do registrado no primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento.

Isto pode ser explicado pelo estado super-resfriado apresentado pelo material. Comportamento análogo, porém com uma menor intensidade, foi apresentado pelo composto **OXD8**.

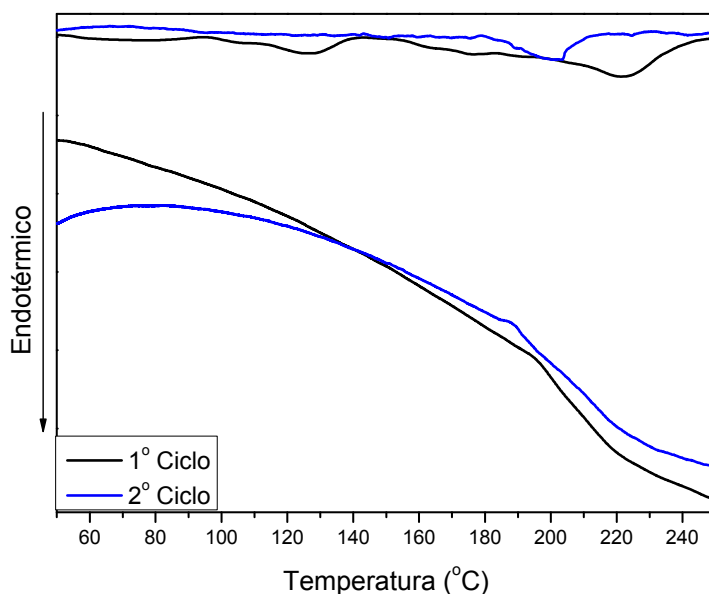


Figura 58 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **AMD8** (taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

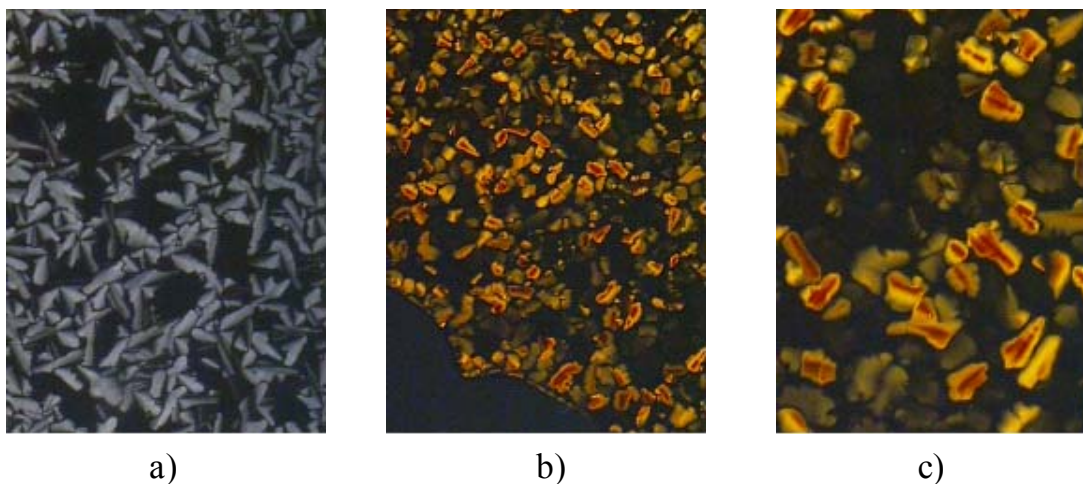


Figura 59 – Microfotografias tiradas em MOLP para o composto final **AMD8** na temperatura da mesofase, apresentando texturas típicas de mesofase hexagonal colunar. Taxa de resfriamento utilizado foi de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. a) $205,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ com ampliação de 200X; b) $209,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ com ampliação de 100X. Nota-se, no canto inferior esquerdo, a completa extinção da luz devido a ausência de material líquido-cristalino; c) $209,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ com ampliação de 200X.

O estudo de XRD vem a confirmar os resultados obtidos através de DSC e MOLP. O sinal de grande intensidade na região de baixo ângulo (figura 60) refere-se a distância entre as colunas formadas na mesofase hexagonal colunar, ou seja, a reflexão (100). A outra reflexão perceptível, na região de 2θ igual a $19,5$ ($\approx 4,6$ Å), é atribuída ao espaçamento periódico entre as cadeias alifáticas flexíveis. A ausência do sinal em torno de $3,4$ Å é justificada pela formação de uma mesofase hexagonal colunar desorganizada, onde a distância entre os mesógenos não é periódica.

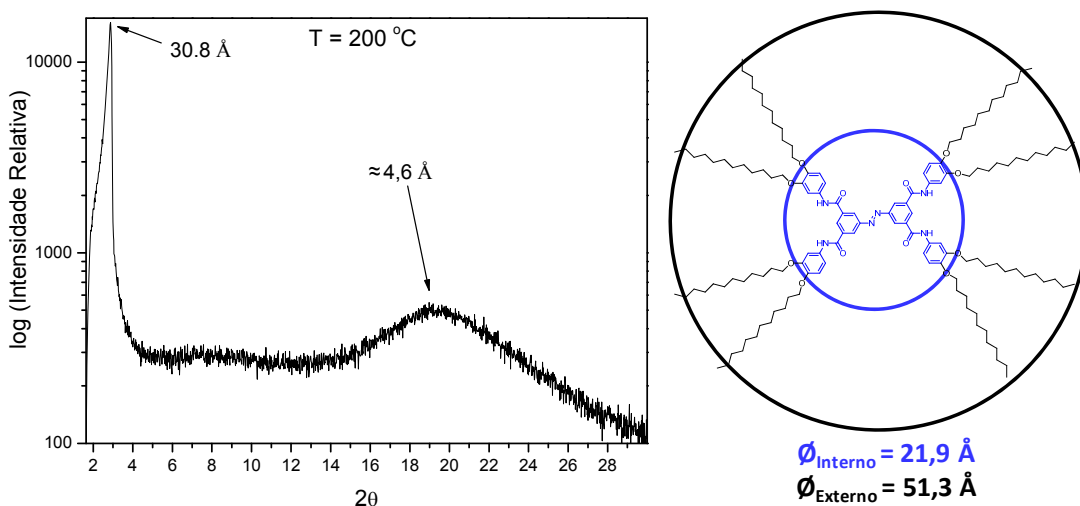


Figura 60 – Difratoograma do composto **AMD8** na mesofase Col_h (temperatura de 200 °C). À direita, o desenho da respectiva molécula, com detalhe para o diâmetro da estrutura rígida aromática ($\varnothing_{\text{Interno}}$) e o diâmetro molecular na sua forma mais estendida ($\varnothing_{\text{Externo}}$).

Utilizando-se os resultados obtidos em XRD, aliada a equação 2, podemos determinar o parâmetro de cela para o composto **AMD8** a 200 °C. O valor encontrado foi de $35,6$ Å. Semelhantemente ao encontrado para o composto **OXD8**, o diâmetro molecular (parâmetro de cela) encontra-se em um valor intermediário entre os diâmetros máximo e mínimo calculados para o produto **AMD8** (figura 60), indicando a provável interdigitação das cadeias alifáticas, ou ainda o retorcimento das respectivas cadeias.

A permanência em um estado super-resfriado é também ratificada pela análise de XRD, onde existe uma grande semelhança entre os difratogramas a 200 °C (figura 60) e a 30 °C (figura 61), sem o aparecimento de sinais adicionais.

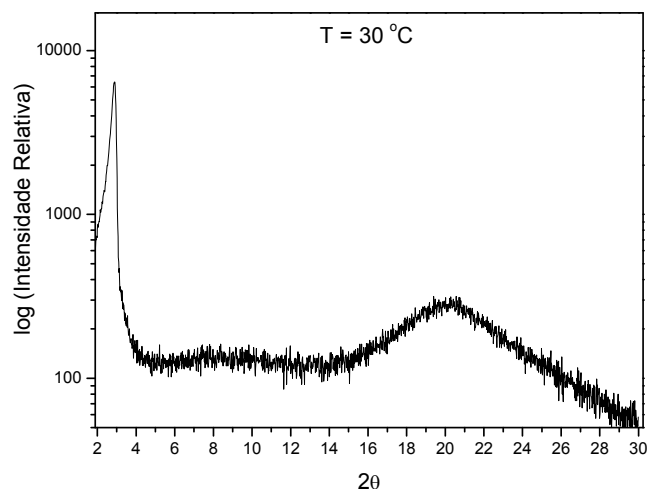


Figura 61 – Difratograma do composto **AMD8** na temperatura de 30 °C, apresentando a grande semelhança com o difratograma obtido a 200 °C.

O terceiro produto final contendo 8 cadeias alifáticas é o **EST8**. Apesar da sua grande semelhança estrutural com o **AMD8**, este não manifestou um comportamento líquido-cristalino. Conforme exibido no DSC (figura 62) e também na tabela 1, o composto apresentou várias transições no primeiro aquecimento, as quais foram atribuídas, após longa análise dos resultados, como sendo do tipo cristal-cristal e cristal para líquido isotrópico. No resfriamento, nenhuma transição exotérmica é perceptível, e no MOLP, apenas uma leve birrefringência foi observada. Num segundo aquecimento, bandas endotérmicas de baixíssima intensidade foram exibidas, sendo que próximo a temperatura de fusão do material a leve birrefringência deu lugar a extinção completa da luz. No segundo resfriamento, o mesmo comportamento foi observado.

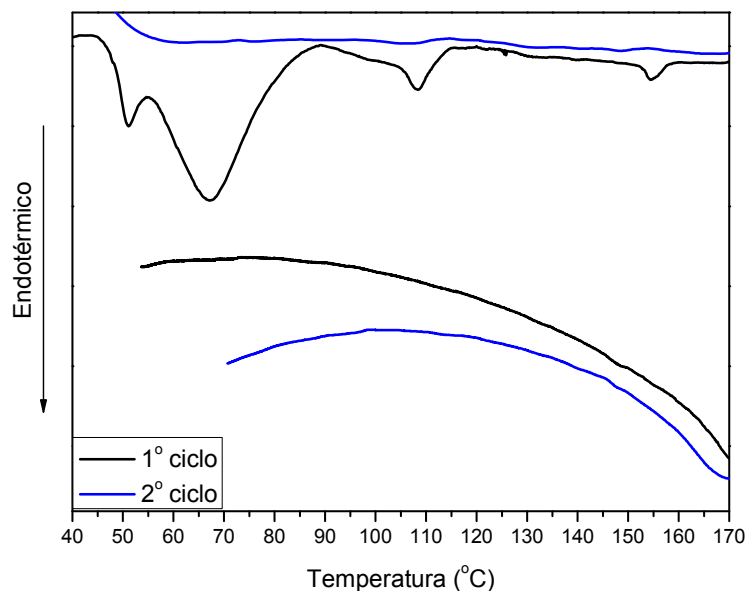


Figura 62 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento e resfriamento para o composto **EST8** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

A análise dos difratogramas obtidos nas temperaturas de 140 °C e 30 °C (figura 63) durante o processo de resfriamento a partir do estado líquido, mostra uma grande semelhança na organização do material. A baixa intensidade relativa dos sinais, bem como a ausência de qualquer razão geométrica entre os dois sinais em baixo ângulo, leva a crer que o composto **EST8** apresenta-se na forma de um semi-sólido fracamente organizado. Esta fraca organização explica a presença da leve birrefringência observada em MOLP.

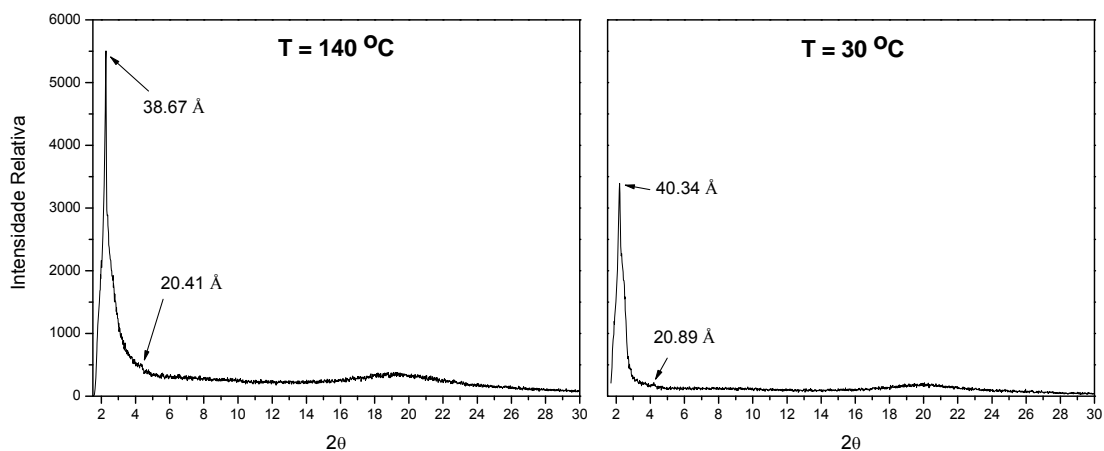


Figura 63 – Difratograma comparativo do composto **EST8** nas temperaturas de 140 °C e 30 °C.

Um novo aumento no número de cadeias alifáticas periféricas, bem como na estrutura rígida central, não promoveu o surgimento das propriedades líquido-cristalinas desejadas, como será visto a seguir. No caso do composto final **EST12**, o DSC apresenta 2 transições endotérmicas (figura 64), sendo uma do tipo cristal-cristal (133,8 °C) e a outra do estado sólido para o líquido (160,4 °C). No segundo aquecimento, a transição endotérmica do tipo cristal-cristal ocorreu em uma temperatura ligeiramente mais baixa, assim como já ocorrido com outras moléculas deste trabalho. Esta mesma transição é observada em MOLP como um leve amolecimento do material, passando de um estado ceroso para outro um pouco mais pastoso. A fusão para o líquido isotrópico ocorre lentamente, como pode ser notado pela banda bastante alargada no DSC, e também observada pela lenta fusão através de MOLP. Durante o resfriamento, de maneira semelhante ao composto **EST8**, apenas uma leve birrefringência pode ser notada na solidificação do material.

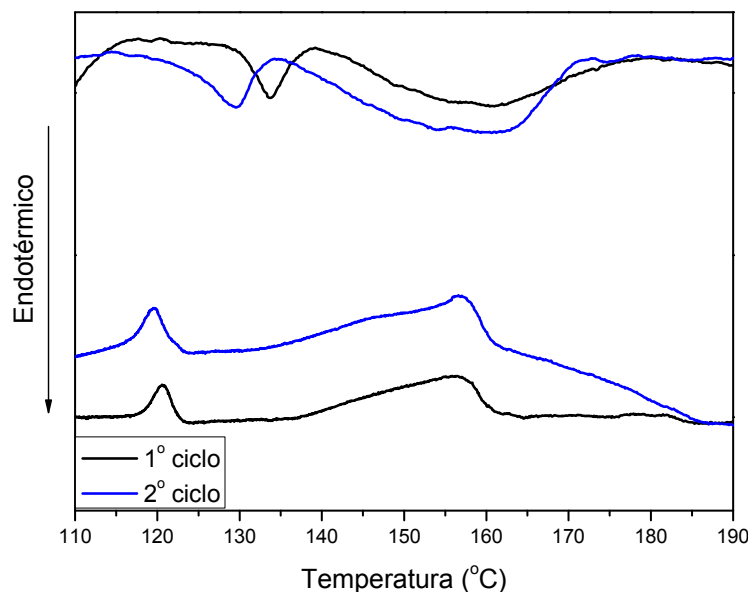


Figura 64 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento/resfriamento para o composto **EST12** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

A análise de XRD (figura 65) mostra que desde a solidificação do material até a temperatura ambiente, o material possui a forma de um semi-sólido, com apenas uma pequena organização, justificada pela baixa quantidade e intensidade de sinais no difratograma.

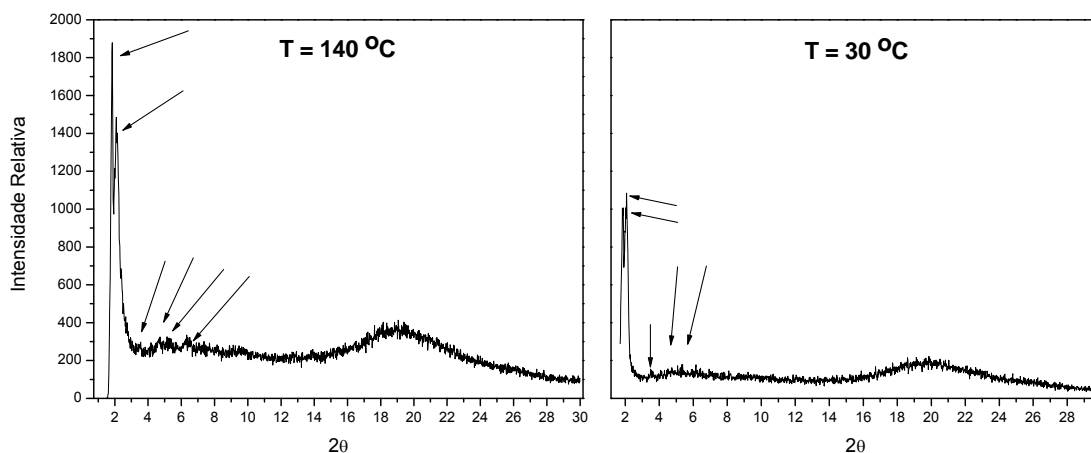


Figura 65 – Difratoograma comparativo do composto **EST12** nas temperaturas de 140 °C e 30 °C. As setas apontam para sinais de baixa intensidade na região de baixo ângulo.

De forma análoga, o outro composto final contendo 12 cadeias alifáticas periféricas, o **AMD12**, apresenta características térmicas e morfológicas semelhantes ao **EST12**. Como pode ser observado no DSC (figura 66), o composto apresenta duas transições do tipo cristal-cristal além da fusão para o estado líquido. No resfriamento, não é observada nenhuma transição bem definida. Enquanto que num segundo aquecimento, uma das transições do tipo cristal-cristal desapareceu, restando apenas a outra transição além da fusão do material.

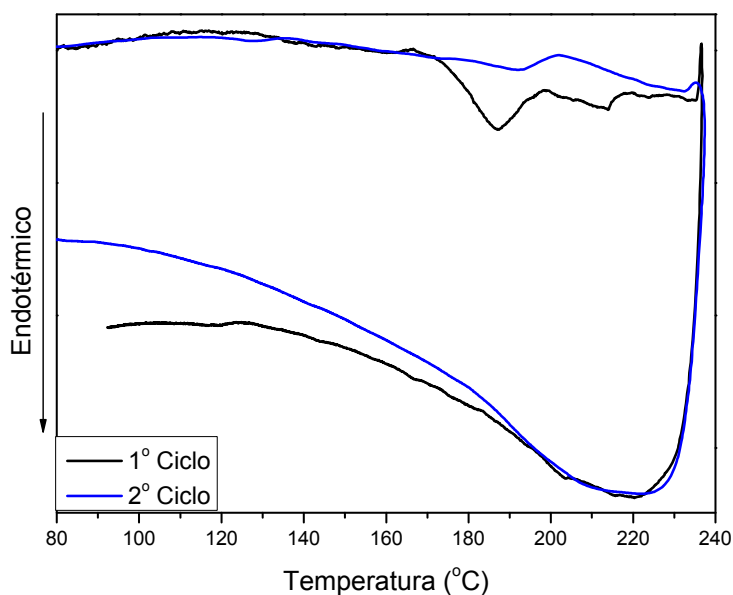


Figura 66 – DSC apresentando o 1º e o 2º ciclo de aquecimento/resfriamento para o composto **AMD12** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).

O estudo de XRD (figura 67) confirma a semelhança entre os compostos **AMD12** e **EST12**, onde novamente o composto apresenta-se num estado semi-cristalino durante todo o seu resfriamento até a temperatura ambiente. Também neste caso, esta pequena organização do material é percebida por MOLP, onde apenas uma pequena birrefringência é observada na solidificação do material.

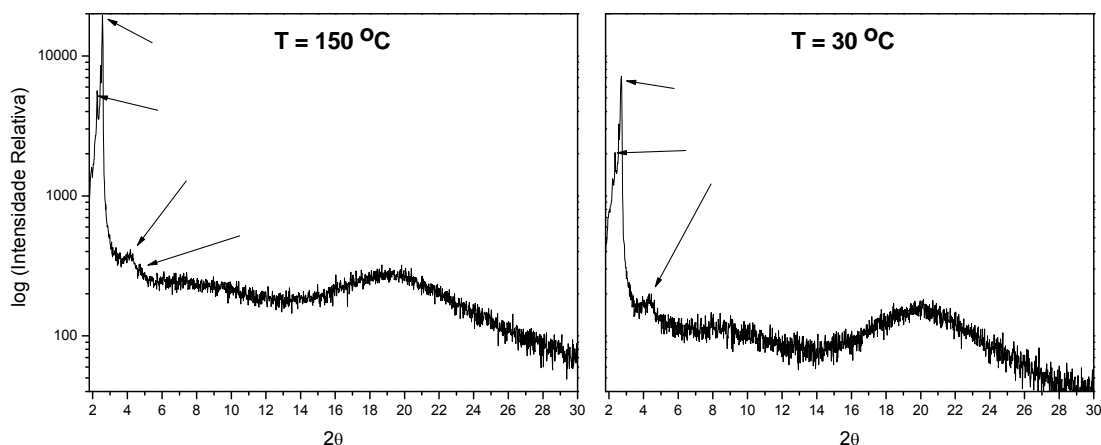


Figura 67 – Difratoograma comparativo do composto **AMD12** nas temperaturas de 150 °C e 30 °C. As setas apontam para sinais de baixa intensidade na região de baixo ângulo.

Portanto, de maneira geral, tanto o número de cadeias alifáticas periféricas como os grupos funcionais presentes entre os anéis aromáticos influenciam bastante no comportamento térmico e morfológico dos compostos finais sintetizados. Pode-se facilmente ratificar que 4 cadeias alifáticas é um número muito reduzido para estabilizar uma mesofase colunar, sendo que estes compostos solidificam-se de imediato. Por sua vez 12 cadeias alifáticas é um número muito elevado de cadeias para o núcleo rígido em questão, de modo que o material não consegue cristalizar de imediato, permanecendo em um estado semi-cristalino e de certa forma, amorfo. Assim, 8 cadeias alifáticas parece ser o número ideal.

Como já citado, os grupos funcionais presentes nas moléculas também têm efeito determinante nas propriedades térmicas dos compostos discutidos. Como observado nos dados da tabela 1, as moléculas contendo os grupos conectores do tipo ésteres, possuem ponto de fusão mais baixo que as outras moléculas contendo mesmo número de cadeias alifáticas. Isso pode ser justificado visto que a rotação através de uma ligação éster é mais facilitada que nos outros dois casos. Deste modo, a planaridade do núcleo rígido central das moléculas contendo o grupo amida e o grupo 1,3,4-oxadiazol é mais pronunciada, promovendo um melhor empacotamento molecular e conseqüentemente aumentando as chances de um

empacotamento colunar. Este fato pode ser verificado entre as moléculas contendo 8 cadeias alifáticas. Nos casos de maior planaridade (amida e 1,3,4-oxadiazol), existe o aparecimento de uma mesofase colunar hexagonal. Porém no caso do composto **EST8**, onde os grupos ésteres apresentam maior rotação, este empacotamento é dificultado, levando a perda da propriedade líquido-cristalina.

3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTO-ISOMERIZAÇÃO

Todos os compostos finais tiveram seus espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) mensurados. Esta medida foi realizada utilizando clorofórmio espectroscópico como solvente, sendo que as soluções preparadas foram mantidas durante 48 horas no escuro, na tentativa de obter a maior quantidade de moléculas da forma termodinamicamente mais estável, ou seja, na forma *trans* (*E*). Os gráficos estão apresentados na figura 68, e os respectivos dados obtidos estão descritos na tabela 3.

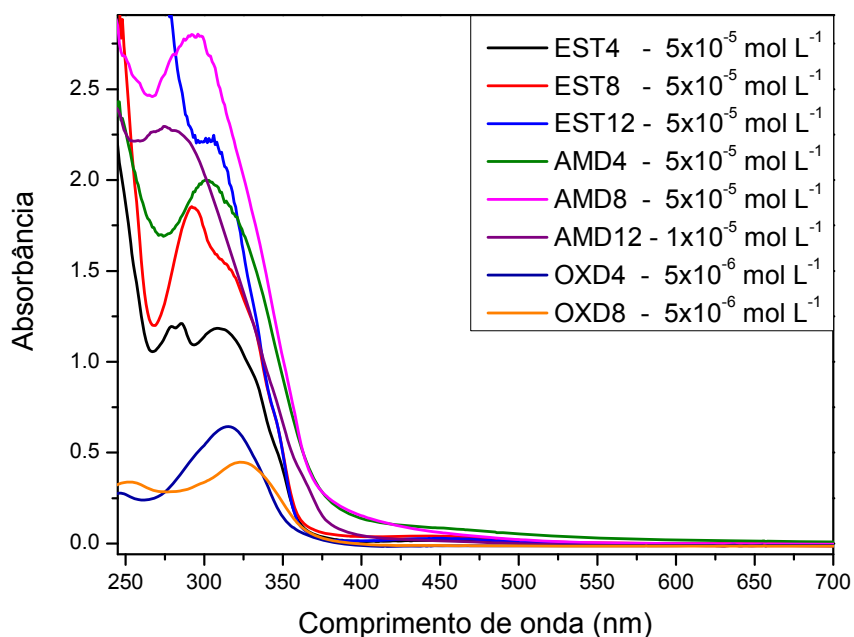


Figura 68 – Espectros de absorção no UV-vis dos compostos finais, utilizando CHCl_3 como solvente. As soluções foram mantidas no escuro por 48 horas para aumentar a proporção do isômero *trans*.

Nota-se claramente na figura 68, que alguns espectros apresentam mais de uma banda na região de 280 nm, como por exemplo, o **EST4**. Em outros casos, porém, como o **OXD4** e o **AMD4**, apenas uma banda bem definida é observada. O que ocorre na verdade, é um deslocamento da banda referente a transição eletrônica $\pi - \pi^*$ do anel benzênico, que ora está separada e ora sobreposta à banda de absorção do grupo azo, dependendo dos grupos funcionais presentes no respectivo composto. A banda azo, por sua vez, não sofre um deslocamento significativo, estando sempre na região de 315 nm. Na região de 450 nm, é possível observar a pequena banda de transição proibida por simetria entre os orbitais $n - \pi^*$ do grupo funcional azo.

Tabela 3 – Dados de absorção no UV-vis para os compostos finais dissolvidos em CHCl_3 .

Compostos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Concentração (mol L^{-1})
EST4	285	$2,4 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-5}$
	309	$2,4 \times 10^4$	
EST8	292	$3,7 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-5}$
	312 *	-	
EST12	303	$4,5 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-5}$
AMD4	301	$4,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-5}$
AMD8	293	$5,6 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-5}$
AMD12	277	$2,3 \times 10^5$	$1,0 \times 10^{-5}$
OXD4	315	$1,3 \times 10^5$	$5,0 \times 10^{-6}$
	247	$5,5 \times 10^4$	
OXD8	323	$8,9 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-6}$
	253	$6,8 \times 10^4$	

* Ombro.

Com as curvas apresentadas, e os valores descritos na tabela 3, algumas considerações podem ser feitas. De maneira geral, o deslocamento das bandas, como também a sua intensidade, dependem tanto do grupo espaçador entre os anéis aromáticos como do número de cadeias alifáticas periféricas. A exemplo dos três compostos contendo os grupos éster, o

aumento no número de cadeias de quatro para oito, gera duas consequências facilmente perceptíveis as quais são justificáveis pelo mesmo motivo, o efeito ressonante provocado pelos grupos alcóxi adicionais. Esse efeito promove uma maior conjugação e aumento da densidade eletrônica nos anéis aromáticos a que estão ligados. Isso gera um efeito batocrômico (deslocamento da banda para a região do vermelho) sobre a banda referente aos anéis aromáticos, aliado a um efeito hiperacrômico (aumento do ϵ) sobre os mesmos. Como este efeito é muito mais pronunciado nos anéis aromáticos em vez da banda de absorção do grupo azo, o resultado faz com que as duas bandas bem definidas do **EST4** se agrupem, tornando-se uma banda contendo um ombro a sua direita. O novo aumento no número de cadeias alifáticas, aliadas ao aumento na quantidade de anéis aromáticos e grupos funcionais ésteres no composto **EST12**, promove um grande aumento na absorvidade molar da banda referente aos anéis benzênicos. Como pode ser notada na figura 68, a elevada absorvidade molar faz com que a absorção seja muito maior que nas outras duas moléculas, ultrapassando os limites do gráfico.

De maneira análoga as moléculas contendo os grupos éster, o três compostos finais contendo os grupos amida também apresentam um aumento no valor da absorvidade molar com o aumento no número de substituintes alcóxi. Em especial temos a molécula **AMD12** que com 12 cadeias alifáticas e um número aumentado de anéis benzênicos e grupos amidas, possui a maior absorvidade molar dentre as moléculas sintetizadas ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Porém, de maneira inversa ao ocorrido com as moléculas do grupo **EST**, o mesmo aumento no número de cadeias alifáticas provocou um deslocamento hipsocrômico nas moléculas **AMD**, ou seja, para comprimento de onda menores.

Numa análise comparativa entre os espectros de absorção no UV-vis para o grupo **EST** e o grupo **AMD**, algo bastante interessante pode ser observado. Os compostos contendo os grupos amida possuem absorvidades molares maiores que os respectivos compostos com os grupos éster. Isso se deve provavelmente ao fato de os grupos amida possuírem uma conjugação mais efetiva além de uma maior densidade eletrônica, a qual aliada a maior planaridade molecular leva a um sistema eletrônico mais favorável.

Como pode ser visto na tabela 3, o terceiro grupo de moléculas, o **OXD**, possui valores de absorvidades molares maiores que as correspondentes dos outros grupos. Isto se deve a presença do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, o qual é um grupo cromóforo já bastante conhecido pela sua grande absorvidade molar e alto rendimento quântico,^{18,23,89,90} e cuja região de absorção coincide com a banda de transição $\pi - \pi^*$ do grupo azo. Similarmente ao

grupo **EST**, o aumento no número de cadeias alcoxi de quatro para oito, promoveu um deslocamento batocrômico na banda relativa aos anéis benzênicos (≈ 250 nm) e também na relativa ao heterociclo 1,3,4-oxadiazol (≈ 320 nm). Igualmente aos casos anteriormente relatados, esse aumento no número de cadeias também gerou um aumento na absortividade molar da banda de transição eletrônica $\pi - \pi^*$ do anel benzênico, porém estranhamente este comportamento não se aplica a banda do heterociclo em questão, o qual tem sua absortividade molar reduzida.

Todos os produtos finais foram submetidos ao teste de foto-isomerização. Para isso, as soluções preparadas e mantidas no escuro durante 48 horas foram irradiadas por uma lâmpada de 4 W utilizada para revelar placas de TLC. O espectro de emissão da lâmpada utilizada está apresentado na figura 69. A luz foi irradiada diretamente sobre a solução contida dentro uma cubeta de quartzo, sendo de tempos em tempos medido o espectro de absorção no UV-vis, para deste modo acompanhar a mudança conformacional ocorrida nos materiais em questão.

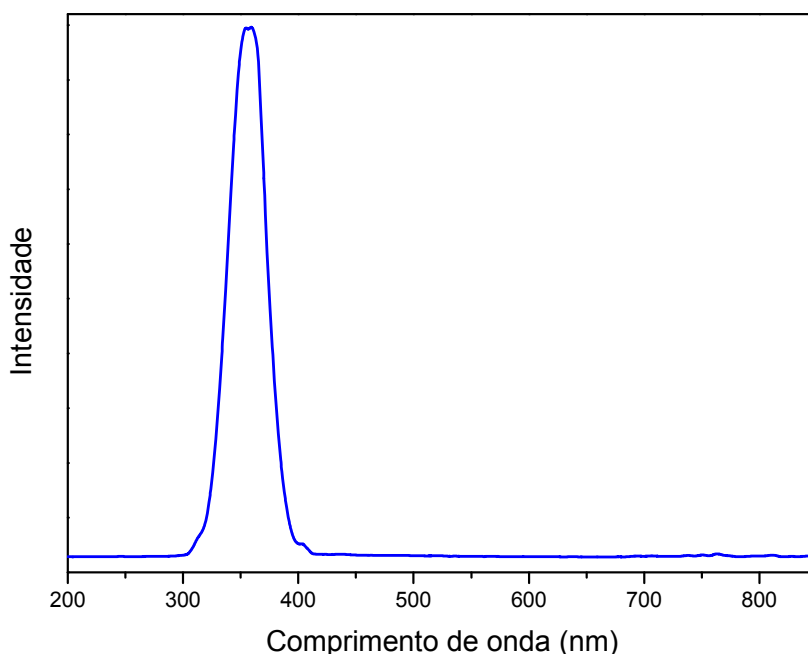


Figura 69 – Espectro de emissão da lâmpada utilizada para realizar a foto-isomerização.

Como pode ser observado na figura 70, todos os compostos apresentaram foto-isomerização *trans-cis* em solução de CHCl_3 , cineticamente acompanhável pelo decréscimo

na absorção em torno de 310 nm e também aumento discreto na banda em torno de 450 nm (não perceptível em alguns casos).

No composto **EST4**, a boa separação entre as bandas de transição do benzeno e do grupo azo, permite uma melhor visualização do decréscimo da banda em 310 nm. Nota-se que a maior parte da foto-isomerização parece ocorrer nos primeiros minutos devido a grande variação no valor de absorção da respectiva banda. Neste caso, é também perceptível o leve aumento da banda em 440 nm, devido ao aumento na proporção do isômero *cis*. Nos compostos **EST8** e **EST12**, a maior parte da foto-isomerização também parece ocorrer nos primeiros minutos, sendo novamente visível o leve aumento da banda do isômero *cis*. Nestes dois casos, a parcial sobreposição das bandas do benzeno e do grupo azo não prejudica em muito a visualização da cinética de isomerização.

No grupo **AMD** a grande sobreposição das bandas de absorção do benzeno e do grupo azo também não prejudica em muito a visualização da foto-isomerização. Nestes casos o processo parece ocorrer de maneira mais lenta, visto que no período de 30 a 60 minutos ainda houve um decréscimo considerável na absorção em 300 nm. A banda de pequena intensidade do isômero *cis* é muito pouco visível nas moléculas do grupo **AMD**, sendo deste modo o aumento de intensidade durante a foto-isomerização, pouco perceptível.

O grupo **OXD**, por sua vez, também parece possuir uma cinética de foto-isomerização mais lenta, pois similarmente ao ocorrido com o grupo **AMD**, no intervalo de tempo entre 30 e 60 minutos, ainda existe um grande decréscimo de absorção. Uma possível justificativa, seria o fato de haver concorrência na absorção de luz entre os grupos cromóforos azo e 1,3,4-oxadiazol, de modo análogo ao grupo **AMD**, onde a concorrência seria entre os grupos azo e benzeno, cujas bandas de absorção também estão sobrepostas. No grupo **OXD**, a banda em torno de 450 nm referente ao isômero *cis* é também muito pouco visível, possivelmente pela grande intensidade da banda em 320 nm. É possível notar ainda, que de maneira contrária ao abaixamento de absorção da banda em 320 nm, existe um aumento na região de 250 nm. Porém, não é possível afirmar a que esta banda se refere, visto que a janela espectroscópica do clorofórmio vai até 240 nm, sendo necessária a utilização de outro solvente. Em contrapartida, a baixa solubilidade dos compostos em outros solventes dificultaria este estudo.

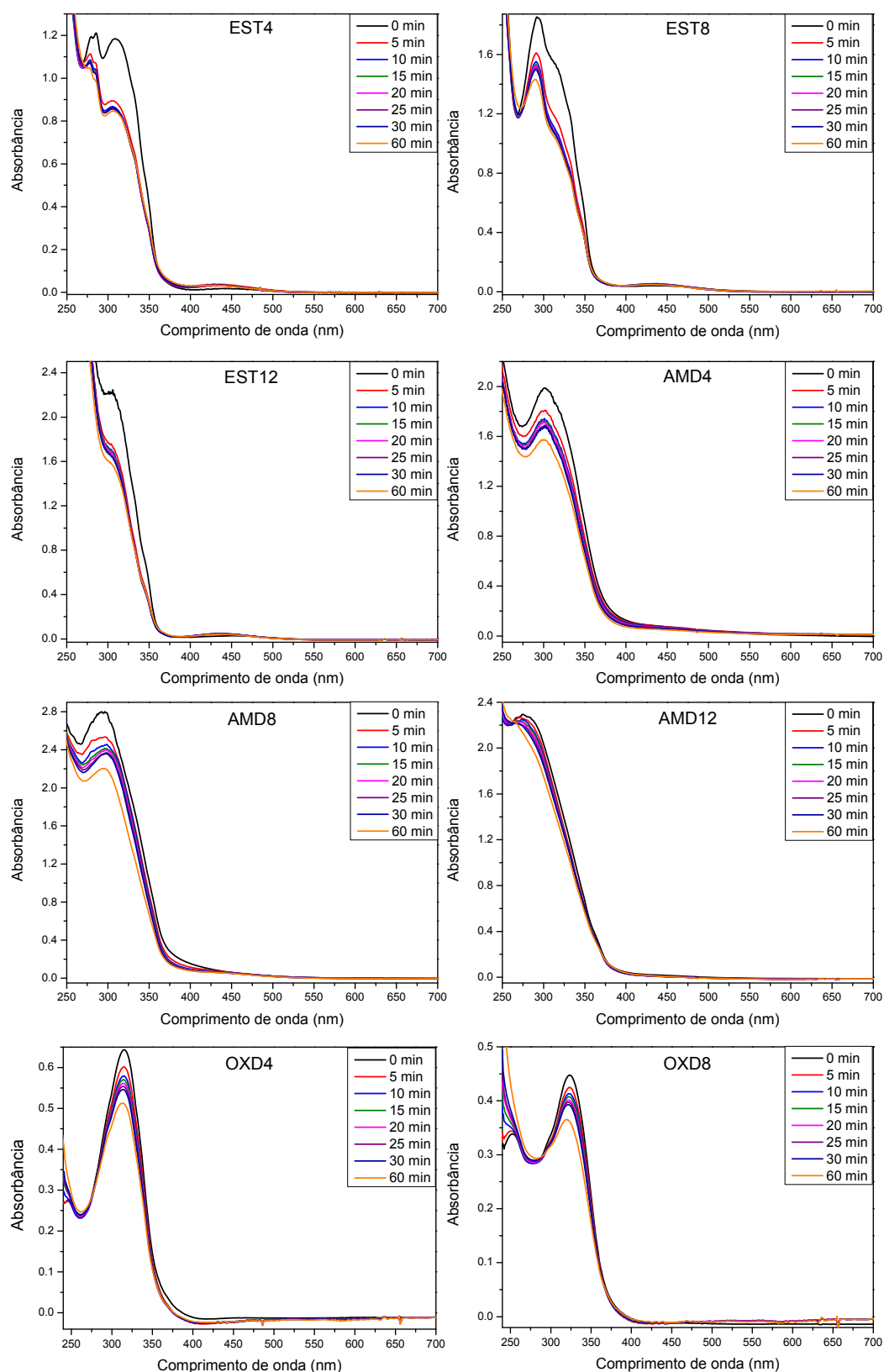


Figura 70 – Gráficos apresentando a foto-isomerização dos respectivos produtos finais. Concentrações utilizadas são as mesmas apresentadas na tabela 3.

Um estudo mais detalhado dos efeitos do número de cadeias alquílicas periféricas sobre a velocidade de foto-isomerização fica dificultado devido à sobreposição de bandas em todos os compostos finais sintetizados, sendo em alguns casos a sobreposição parcial e em outros completa. O mesmo estudo com relação os grupos funcionais e heterociclos presentes ficaria igualmente dificultado. Para isso, uma análise mais aprofundada teria de ser realizada, incluindo uma completa deconvolução de cada banda de absorção. O presente trabalho, porém, não tem este interesse, mantendo-se apenas no fato investigativo de saber se as moléculas sintetizadas apresentam as propriedades para as quais foram projetadas.

4 CONCLUSÃO

Oito novas moléculas com estrutura discótica e contendo uma ligação do tipo azo (N=N) foram planejadas, sintetizadas e completamente caracterizadas por IV, RMN-¹H, RMN-¹³C e CHN (com exceção das moléculas do grupo **AMD** que tiveram a caracterização por RMN dificultada). Suas propriedades térmicas foram investigadas por MOLP, DSC e TGA, sendo que a organização estrutural das mesmas foi determinada por XRD com temperatura variável. As propriedades ópticas por sua vez foram investigadas por espectrometria de absorção no UV-vis.

Das oito moléculas alvo sintetizadas apenas duas apresentaram comportamento líquido cristalino discótico, sendo que tais compostos apresentaram mesofase hexagonal colunar. As propriedades térmicas foram bastante sensíveis com relação ao número de cadeias alifáticas bem como dos grupos funcionais presentes. Em contrapartida, todas as moléculas alvo apresentaram foto-isomerização *trans-cis* quando irradiadas por luz entre 300 e 400 nm.

5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN- ^1H foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400-MHz, enquanto os espectros de RMN- ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 100-MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm) e são relativos ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros de IV foram realizados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283 utilizando pastilhas de KBr. A análise elementar (CHN) foi realizada utilizando instrumento Carlo Erba modelo E-1110. Os espectros de massas foram registrados em espectrômetro de massas quadrupolo modelo CGMS-QP5050A Shimadzu.

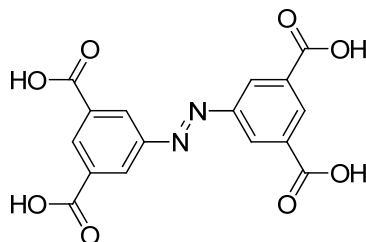
Os pontos de fusão, transições de mesofases e texturas mesomórfica foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. As medidas de DSC foram realizadas em um aparelho da marca Shimadzu equipado com um módulo DSC-50 enquanto que as medidas de TGA foram realizadas em aparelho da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50.

A absorbância dos compostos foi medida em um espectrômetro de absorção UV-Vis HP 8453. As foto-isomerizações foram realizadas utilizando-se como fonte de radiação uma lâmpada para revelar TLC da marca UVP e modelo UVGL-25 (115 V, 60 Hz, 0,16 A e 4 W).

As análises de Difração de Raio-X com temperatura variável foram realizadas em difratômetro da marca X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses foram adquiridos das marcas Merck, Aldrich, Acros, Vetec e Nuclear, sendo usados como recebidos, exceto nos casos indicados nos procedimentos. A piridina foi seca por micro-destilação sobre KOH, o diclorometano por destilação sobre hidreto de cálcio e o THF por secagem prévia com CaCl_2 anidro seguida de destilação sobre sódio metálico. Acompanhamento das reações foi realizado utilizando-se cromatografia de camada delgada (TLC) em placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2 mm de sílica-gel. As purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica-gel 60 Acros 60 – 200 mesh.

5.1 SÍNTESES

Ácido (*E*)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisoftálico (23)

Em um béquer de 250 mL foram adicionados 5,0 g (23,7 mmol) de ácido 5-nitroisoftálico (**24**), 5,69 g (142,2 mmol) de NaOH e 100 mL de água destilada, sendo o béquer mantido em banho de água aquecido a 60 °C e mantendo forte agitação. Em paralelo, foram adicionados 8,96 g (49,7 mmol) de dextrose (glicose) em um béquer de 50 mL, sendo o béquer também aquecido em banho de água a 60 °C. Em seguida a solução de dextrose foi lentamente adicionada a solução básica do primeiro béquer. Após a adição, a temperatura foi mantida por mais 8 horas, sendo então o banho retirado e a agitação continuada por mais 10 horas. Ao final deste período, a suspensão foi resfriada em banho de gelo, e o sólido filtrado em funil de Büchner. Em seguida, o sólido amarelo foi dissolvido em água e a solução acidificada com ácido acético. O precipitado formado foi novamente filtrado e posteriormente macerado em água fervente até a suspensão adquirir uma coloração fortemente laranja. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com acetona, resultando em 2,59 g de um sólido alaranjado (61 %). p.f.: > 350 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3419 (COO-H), 3077, 2993, 2854, 2664, 2590, 1706 (C=O), 1683, 1650, 1605, 1460, 1420, 1403, 1301, 1261, 1219, 1109, 930, 759, 741, 685. RMN- ^1H (DMSO- d_6) δ ppm: 8,57 (d, J = 1,6 Hz 4H, Ar-H), 8,59 (t, J = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 13,59 (largo, 4H, -COOH). RMN- ^{13}C (DMSO- d_6) δ ppm: 127,64; 133,18; 133,47; 152,37; 166,52. CHN: Calculado: C 53,64 %; H 2,81 %; N 7,82 %. Obtido: C 53,78 %; H 2,56 %; N 7,73 %. MS (EI, 70 eV) m/z (%): $[\text{M}^+]$ calculado: 358,0; obtido 358,4 (5,9 %).

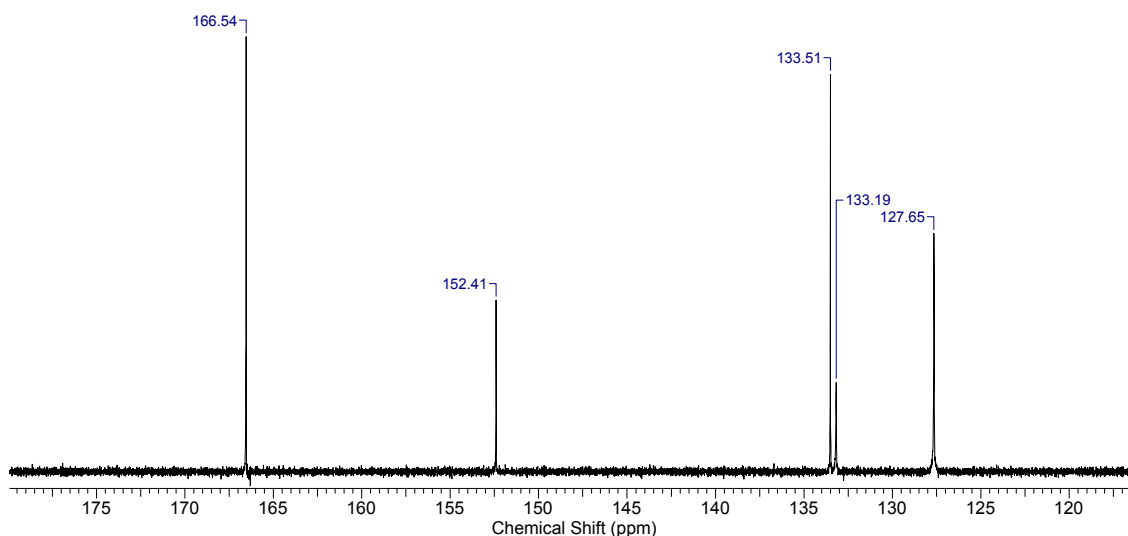
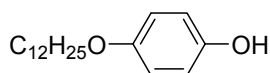


Figura 71 – Espectro de RMN- ^{13}C para o ácido **23** em DMSO- d_6 (100 MHz).

4-dodeciloxifenol (**26**)



Síntese baseada em método da literatura.⁸⁴ Em um balão de 1L equipado com condensador, foram adicionados 44,0 g (400 mmol) de hidroquinona (**25**), 32,0 mL (133,3 mmol) de 1-bromododecano, 5,9 g (148 mmol) de NaOH, 500 mL de metanol e 40 mL de água. A mistura foi refluxada por 10 horas e em seguida o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido escuro foi transferido a um béquer com 700 mL de água e a solução acidificada a pH aproximadamente 1, utilizando HCl concentrado. O sólido foi filtrado e posteriormente macerado 3 vezes em água quente (aproximadamente 60 °C). Recristalização em hexano rendeu 37,0 g do composto puro (55 %). p.f.: 73,7-75,2 °C (lit. 74 °C).⁸⁴ IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3376 (O-H), 2920, 2851, 1515, 1458, 1373, 1240, 1109, 1028, 826. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H, CH_3), 1,25 – 1,36 (sinal largo, 16H, - CH_2 -), 1,43 (m, 2H, - CH_2 -), 1,75 (qui, J = 6,6 Hz, 2H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -), 3,89 (t, J = 6,6 Hz, 2H, - CH_2O -), 6,77 (m, 4H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,11; 22,68; 26,04; 29,34; 29,36; 29,41; 29,57; 29,59; 29,62; 29,65; 31,91; 68,71; 115,57; 115,94; 149,26; 153,32. CHN: Calculado: C 77,65 %; H 10,86 %. Obtido: C 78,15 %; H 10,06 %.

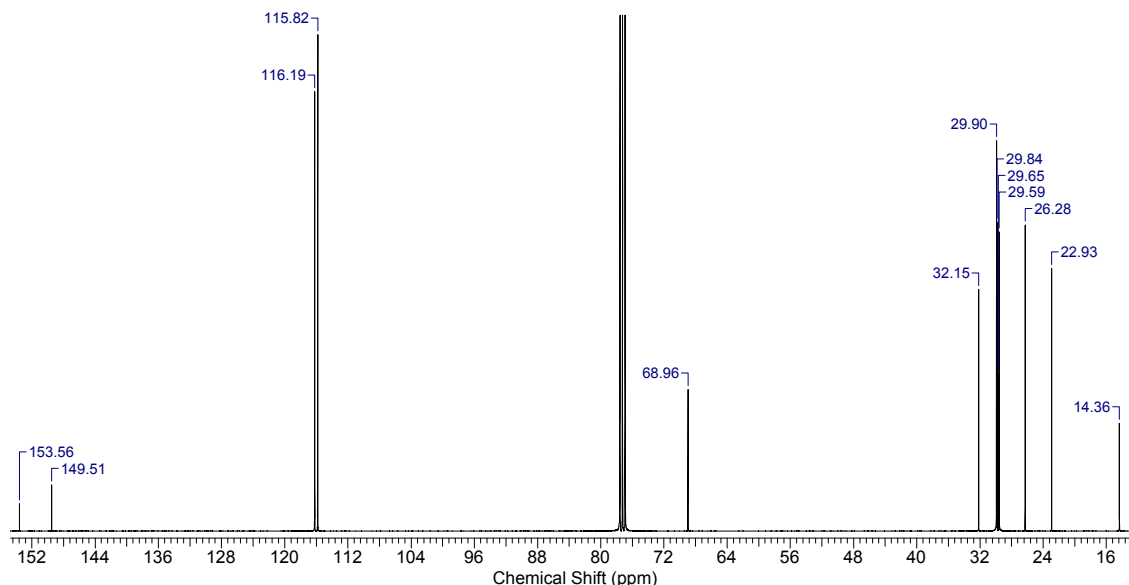
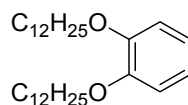
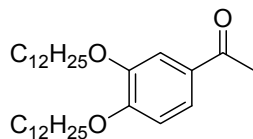


Figura 72 – Espectro de RMN- ^{13}C para o composto **26** em CDCl_3 (100 MHz).

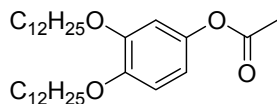
1,2-didodeciloxibenzeno (**28**)



Síntese baseada em método da literatura.⁸² Em um balão de 3 bocas e 1 L equipado com condensador e previamente flambado sob fluxo de argônio, foram adicionados 20,0 g (181,6 mmol) de catecol (**27**), 113,0 mL (472 mmol) de brometo de dodecila, 75,0 g (545 mmol) de K_2CO_3 , 2,0 g (12 mmol) de KI e 400 mL de butanona. A mistura foi refluxada, sob o fluxo de argônio, por 16 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. Ao sólido, foram adicionados 400 mL de água destilada, sendo o produto extraído com éter etílico (4 x 100 mL). A fase orgânica foi combinada, seca com Na_2SO_4 anidro e evaporada em rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol, rendendo 42,3 g de um sólido branco (52 %). p.f.: 45,8 - 48,1 °C (lit. 47 - 49 °C).⁸² IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2953, 2916, 2848, 1594, 1518, 1509, 1466, 1258, 1222, 1122, 731. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 6H, CH_3), 1,25 – 1,37 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,46 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,81 (qui, J = 6,6 Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,99 (t, J = 6,6 Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,88 (s, 4H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,29; 29,58; 29,61; 29,69; 29,88; 29,90; 29,95; 32,16; 69,50; 114,31; 121,20; 149,44.

1-acetil-3,4-didodeciloibenzeno (29)

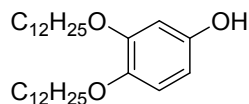
Em um balão de 3 bocas de 250 mL equipado com condensador com tubo secante de CaCl_2 , funil de adição e termômetro e previamente flambado sob fluxo de argônio, foram adicionados 10,0 g (22,2 mmol) do catecol alquilado (**28**) junto de 50 mL de CH_2Cl_2 seco. A solução foi resfriada a -5°C com banho de gelo/acetona/ NaCl e lentamente foram adicionadas 3,56 g (26,7 mmol) de AlCl_3 em pequenas porções. A agitação foi mantida por mais 10 minutos, sendo em seguida adicionado gota-a-gota 1,9 mL (26,7 mmol) de cloreto de acetila, tomando cuidado para a temperatura não ultrapassar 0°C . Após completada a adição, a agitação foi mantida a 0°C por mais 30 minutos, sendo em seguida levado a refluxo por aproximadamente 2 horas. Então a solução foi vertida em 100 mL de água destilada sendo em seguida lentamente adicionado 20 mL de HCl concentrado. O CH_2Cl_2 foi evaporado e o precipitado formado filtrado e recristalizado em etanol, rendendo 8,98 g de um pó branco (83 %). p.f.: $63,7 - 64,9^\circ\text{C}$ (lit. 65°C).⁹¹ IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2917, 2848, 1665 (C=O), 1582, 1521, 1468, 1425, 1275, 1216, 1153.. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H, CH_3), 1,25 – 1,38 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,85 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2,55 (s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 4,06 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar-H), 7,51 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, $J = 8,4$ Hz e 1,9 Hz, 1H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,35; 22,93; 26,19; 26,23; 26,46; 29,26; 29,38; 29,59; 29,64; 29,83; 29,85; 29,89; 29,93; 32,16; 69,25; 69,45; 111,73; 112,54; 123,41; 130,44; 149,03; 153,73; 197,19.

1-acetil-3,4-didodeciloibenzeno (30)

Em um balão de 125 mL contendo 2 bocas e saída de gás, equipado com funil de adição e previamente flambado sob fluxo de nitrogênio, foram adicionados 8,78 g (18,0 mmol) do catecol alquilado e acilado (**29**) e 40 mL de CH_2Cl_2 seco. Após completa solubilização foi adicionado 5,59 g (32,4 mmol) de MCPBA, sendo a solução resfriada em banho de gelo. Em seguida, por intermédio do funil de adição, foi adicionado através de lento gotejamento, 1,8 mL (23,4 mmol) de ácido trifluoroacético. Posteriormente, o banho de gelo

foi retirado, a reação protegida da luz com papel alumínio e a agitação mantida a temperatura ambiente e sob fluxo de nitrogênio por 48 horas. Ao final deste período, 50 mL de solução saturada de bissulfito de sódio foram inseridas ao meio reacional, sendo a agitação mantida por 30 minutos, após o qual, pequena quantidade de bissulfito de sódio sólido foi adicionado a solução, com agitação por mais 30 minutos. Posteriormente, com auxílio de um funil de separação, a fase orgânica foi separada, sendo a aquosa extraída com CH_2Cl_2 (2 x 40 mL). As fases orgânicas foram combinadas, lavadas com solução saturada de NaHCO_3 (3 x 50 mL), solução saturada de NaCl (1 x 50 mL), seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado em rotaevaporador. Purificação realizada através de coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e mistura de hexano:acetato de etila (9:1) como fase móvel. Rendimento de 6,84 g (75 %). p.f.: 52,4 – 56,1 °C (lit. 54 °C).⁹¹ IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2955, 2927, 2873, 2849, 1759 (C=O), 1600, 1517, 1468, 1233, 1206, 1019. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 6H, CH_3), 1,23 – 1,36 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,45 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,78 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2,27 (s, 3H, $-\text{OCOCH}_3$), 3,95 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,59 (dd, J = 8,6 Hz e 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,61 (d, J = 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,84 (d, J = 8,6 Hz, 1H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,19; 26,23; 26,46; 29,26; 29,39; 29,60; 29,64; 29,84; 29,86; 29,89; 29,93; 32,16; 69,26; 69,46; 111,74; 112,55; 123,42; 130,45; 149,04; 153,75.

3,4-didodeciloxifenol (31)



Em balão de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados 6,45 g (12,8 mmol) do éster (30) e 100 mL de metanol, sendo o conjunto levado a refluxo. Em seguida, foi adicionado lentamente 5,0 mL de HCl concentrado. O refluxo foi mantido até desaparecimento do reagente em CCD (aproximadamente 7 horas). Posteriormente, o solvente foi retirado com auxílio de rotaevaporador, e o sólido obtido dissolvido em clorofórmio. A fase orgânica foi lavada com água destilada (2 x 100 mL), seca com sulfato de sódio anidro e o solvente novamente retirado no rotaevaporador. Ao final, o sólido foi recrystalizado em hexano, gerando 5,49 g de um sólido branco acinzentado (93 %). p.f.: 81,2 – 83,5 °C (lit. = 78 °C).⁹¹ IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3290 (O-H), 2919, 2849, 1610, 1516, 1464, 1379, 1222, 1167, 1130, 824. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 6H, CH_3), 1,24 – 1,35 (sinal

largo, 32H, -CH₂-), 1,44 (m, 4H, -CH₂-), 1,77 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3,92 (m, 4H, -CH₂O-), 5,30 (sinal alargado, 1H, Ar-OH), 6,30 (dd, $J = 8,6$ Hz e 2,3 Hz, 1H, Ar-H), 6,44 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, Ar-H), 6,75 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,28; 29,43; 29,61; 29,66; 29,72; 29,76; 29,88; 29,95; 32,16; 69,21; 71,04; 102,47; 106,33; 116,60; 153,18; 150,69; 150,77. CHN: Calculado: C 77,87 %; H 11,76 %. Obtido: C 77,61 %; H 11,88 %.

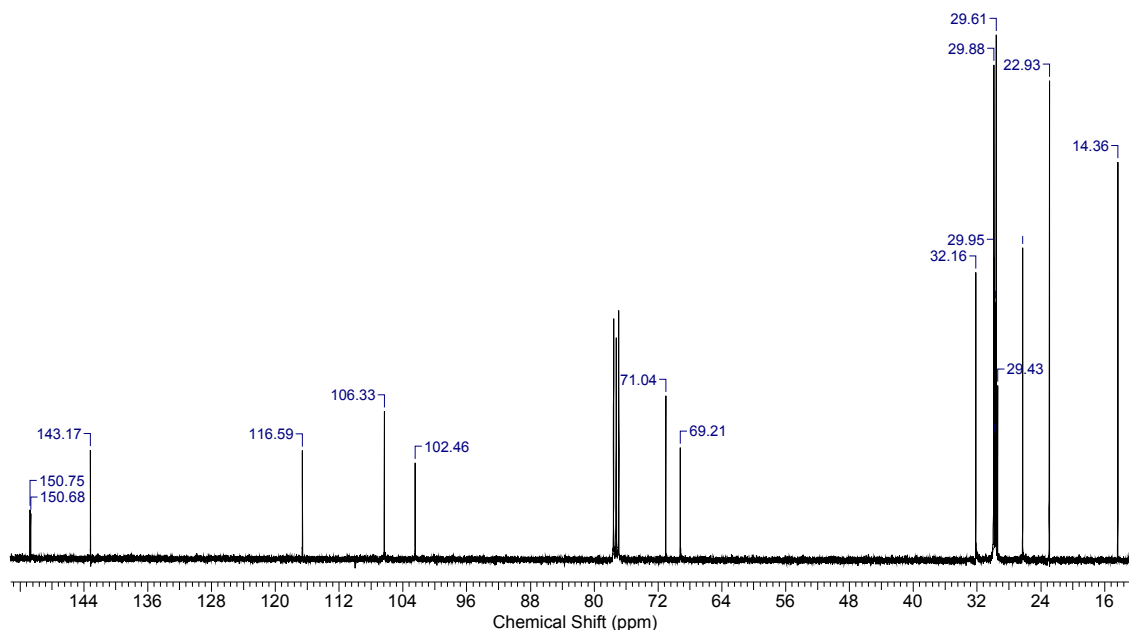
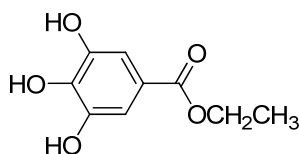


Figura 73 – Espectro de RMN-¹³C para o composto **31** em CDCl₃ (100 MHz).

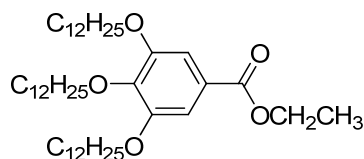
3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (**33**)



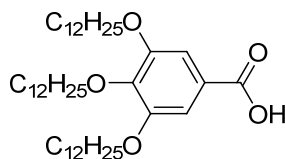
Em balão de 250 mL equipado com sistema Dean Stark, foram adicionados: ácido gálico (**32**) (10,0 g, 58,8 mmol), etanol (35 mL, 59,9 mmol), 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e 50 mL de tolueno. O sistema foi então levado a refluxo por 24 horas. Ao final, foi adicionado 50 mL de água e 50 mL de solução saturada de NaHCO₃ ao balão, sendo a fase orgânica separada através de funil de separação. Posteriormente, a fase aquosa foi extraída com éter etílico (3 x 50 mL), sendo as fases orgânicas combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente retirado através de rotaevaporador. O sólido obtido foi então recristalizado em mistura de acetato de etila e heptano, rendendo 8,54 g de um sólido branco (73 %). p.f.: 153 –

156 °C (lit. 160 °C).⁹² IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3452 (O-H), 3294 (O-H), 3007, 2977, 2934, 2872, 1706 (C=O), 1621, 1535, 1469, 1409, 1386, 1315, 1254, 1200, 1096, 1042, 1028, 967, 865, 763, 750, 732, 641. RMN-¹H (Acetona-d₆) δ ppm: 1,31 (t, J = 7,1 Hz, 3H, -OCH₂CH₃), 4,25 (qua, J = 7,1 Hz, 2H, -OCH₂CH₃), 7,12 (s, 2H, Ar-H), 8,16 (largo, 3H, Ar-OH). RMN-¹³C (Acetona-d₆) δ ppm: 13,97; 60,24; 109,08; 121,46; 137,94; 145,34; 166,01.

3,4,5-tridodeciloibenzoato de etila (34)



Em um balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados: 3,4,5-trihidroxibenzoato de etila (**33**) (8,0 g, 40,4 mmol), carbonato de cálcio anidro (33,45 g, 242,4 mmol), TBAB (0,65 g, 2,02 mmol) e 200 mL de butanona. Por fim, foi adicionado 31,0 mL de brometo de dodecila (129,2 mmol), sendo o sistema levado a refluxo por 18 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente e o carbonato lavado com butanona. O solvente da fase orgânica foi evaporado, sendo obtido um óleo, o qual cristalizou em seguida. O sólido foi transferido a um béquer de 1 L contendo 500 mL de metanol. O conjunto foi aquecido até a fusão do produto, sendo então resfriado lentamente e mantendo a forte agitação no béquer, até o aparecimento de um precipitado branco. Por fim, o sólido foi filtrado, rendendo 27,7 g de um sólido branco (98 %) p.f.: 41,3 – 42,9 °C (lit. 42,5 °C).⁹³ IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2953, 2913, 2850, 1712 (C=O), 1588, 1503, 1468, 1429, 1391, 1366, 1335, 1220, 1119, 1032, 861, 762. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 9H, CH₃), 1,24 – 1,35 (sinal largo, 48H, -CH₂-), 1,38 (t, J = 7,1 Hz, 3H, -OCH₂CH₃), 1,47 (m, 6H, -CH₂-), 1,81 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 4,01 (t, J = 6,6 Hz, 6H, -CH₂O-), 4,36 (qua, J = 7,1 Hz, 2H, -OCH₂CH₃), 7,25 (s, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,35; 14,63; 22,93; 26,29; 26,32; 29,54; 29,60; 29,63; 29,81; 29,87; 29,90; 29,94; 29,97; 29,99; 30,55; 32,26; 32,18; 61,20; 69,38; 73,71, 108,16; 125,25; 142,48; 153,00, 166,71.

Ácido 3,4,5-tridodeciloibenzóico (35)

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 24,0 g (34,2 mmol) de 3,4,5-tridodeciloibenzoato de etila (**34**) junto de 80 mL de etanol, sendo o sistema aquecido a 50 °C, dissolvendo o composto. Em seguida, foi adicionado 1,54 g (38,5 mmol) de NaOH em pastilhas, sendo então o sistema levado a refluxo até hidrólise completa do reagente de partida (acompanhada por TLC). A solução foi então resfriada a temperatura ambiente e acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com HCl concentrado (12 M). O precipitado formado foi então filtrado e lavado com bastante água. Em seguida, o sólido obtido foi dissolvido em CH_2Cl_2 , filtrado para remover sólidos insolúveis e o solvente evaporado em rotaevaporador, rendendo 21,7 g do produto puro (94 %). p.f.: 57,3 – 59,8 °C (lit. 60,0 °C).⁹³ IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3069 (COO-H), 2953, 2919, 2849, 1681 (C=O), 1587, 1505, 1468, 1431, 1386, 1334, 1276, 1226, 1121, 864. RMN-¹H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 9H, CH_3), 1,25 – 1,37 (sinal largo, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,01 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,32 (s, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl_3) δ ppm: 14,35; 22,93; 26,28; 26,32; 29,51; 29,61; 29,64; 29,80; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,00; 30,56; 32,16; 32,19; 69,39; 73,78; 108,75; 123,85; 143,30; 153,06, 172,08.

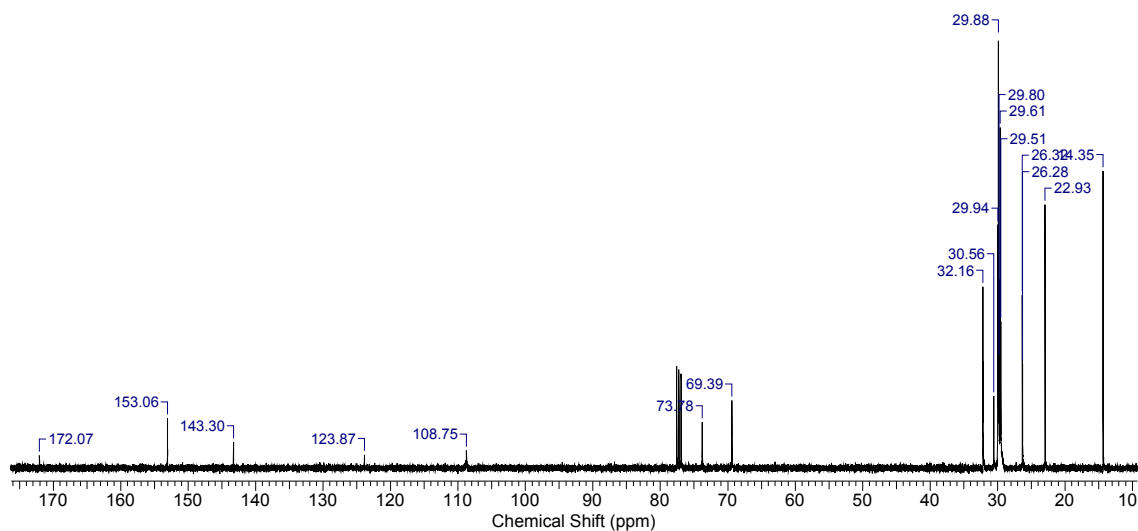
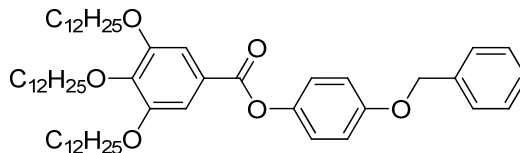
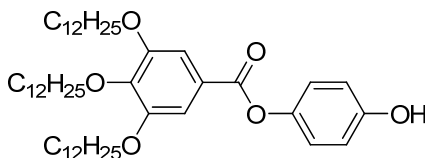


Figura 74 – Espectro de RMN-¹³C para o ácido **35** em CDCl_3 (100 MHz).

3,4,5-tridodeciloxibenzoato de 4-(benziloxi)fenila (37)

Em um balão de 100 mL equipado com condensador e tubo secante de CaCl_2 , foram adicionados 4,0 g (5,9 mmol) de ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzoico (**35**) junto de 10 mL de SOCl_2 , sendo o sistema levado a refluxo por 18 horas. O excesso de SOCl_2 foi inicialmente destilado e em seguida o resto de SOCl_2 foi retirado com ajuda de uma bomba de vácuo. Posteriormente, foram adicionados 1,19 g (5,9 mmol) de 4-benziloxifenol (**36**) junto de 20 mL de piridina seca, sendo então o sistema refluxado por mais 24 horas. Ao final, a solução foi vertida em 500 mL de água/gelo e o precipitado formado foi filtrado. O sólido obtido foi então purificado por coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando mistura de acetato de etila/hexano (1:19), sendo obtido 4,69 g de um sólido branco acinzentado (92 %). p.f.: 41,6 – 43,4 °C (lit. 43 °C).⁹⁴ IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2953, 2928, 2924, 2916, 2867, 2850, 1737 (C=O), 1585, 1506, 1468, 1431, 1384, 1338, 1225, 1209, 1192, 1131, 1119, 1104, 1013. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 9H, CH_3), 1,24 – 1,37 (sinal largo, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,04 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5,08 (s, 2H, $\text{ArCH}_2\text{O}-$), 7,01 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,11 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,32 – 7,46 (m, 7H, Ar). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,29; 26,32; 29,53; 29,60; 29,64; 29,81; 29,87; 29,90; 29,94; 29,97; 29,98; 30,00; 30,57; 32,16; 32,18; 69,46; 70,67; 73,81; 108,71; 115,75; 122,78; 124,22; 127,73; 128,27; 128,85; 137,05; 143,10; 144,92; 153,16; 156,71; 165,62.

3,4,5-tridodeciloxibenzoato de 4-(hidroxi)fenila (38)

Em um frasco apropriado para hidrogenação catalítica, foram adicionados 6,0 g (7,01 mmol) de 3,4,5-tridodeciloxibenzoato de 4-(benziloxi)fenila (**37**) junto de 100 mL de THF, 100 mL de metanol e aproximadamente 1,0 g de catalisador Pd/C (10%). Após 16 horas hidrogenando, a suspensão foi filtrada em celite e lavada com bastante THF. O filtrado foi então evaporado, e o óleo restante purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano/acetato de etila (9:1) como fase móvel, rendendo 5,32 g (99 %) de um sólido branco.

p.f.: 57,3 – 59,9 °C (lit. 59 °C).⁹⁴ IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3355 (O-H), 2918, 2849, 1711 (C=O), 1583, 1507, 1469, 1431, 1338, 1220, 1189, 1120. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 9H, CH₃), 1,24 – 1,37 (sinal largo, 48H, -CH₂-), 1,49 (m, 6H, -CH₂-), 1,83 (m, 6H, -CH₂CH₂O-), 4,06 (m, 6H, -CH₂O-), 5,51 (sinal alargado, 1H, Ar-OH), 6,80 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,99 (s, 1H, Ar-OH), 7,01 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,37; 22,93; 26,29; 26,32; 29,52; 29,61; 29,64; 29,81; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,00; 30,56; 32,16; 32,18; 69,47; 73,86; 108,72; 116,40; 122,79; 124,11; 143,12; 144,50; 153,16; 153,80; 166,10. CHN: Calculado: C 76,71 %; H 10,77 %. Obtido: C 75,82 %; H 11,43 %.

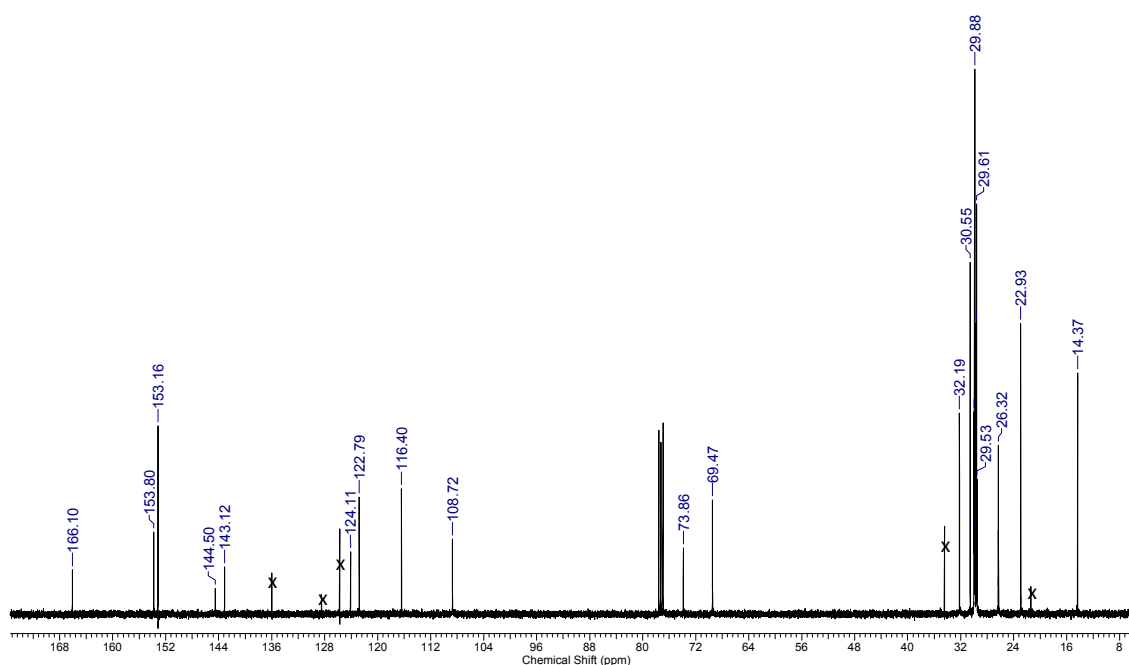
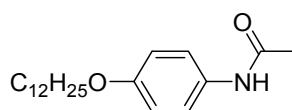


Figura 75 – Espectro de RMN-¹³C para o composto **38** em CDCl₃ (100 MHz). Os picos assinalados com X são atribuídos ao BHT.⁸¹

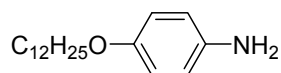
4-dodeciloxiacetanilida (**40**)



Em balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados 20,0 g (132,3 mmol) de 4-hidroxiacetanilida (**39**), 48,0 mL (200 mmol) de brometo de dodecila, 36,5 g (264,6 mmol) de K₂CO₃ e 350 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 24 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado

em rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em heptano, rendendo 41,6 g de um sólido branco (98 %). p.f.: 92,1 – 94,3 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3312 (CON-H), 2921, 2849, 1661 (C=O), 1608, 1548, 1509, 1466, 1406, 1368, 1307, 1237, 1170, 1030, 826. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H, CH_3), 1,25 – 1,35 (sinal largo, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1,43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,76 (qui, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2,17 (s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 3,91 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,83 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,37 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,47 (largo, 1H, Ar-NH-). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,26; 29,50; 29,58; 29,63; 29,81; 29,83; 29,87; 29,89; 32,15; 68,52; 114,99; 121,21; 130,78; 156,36; 168,67; 187,46.

4-dodeciloxianilina (41)



Em um balão de 250 mL equipado com condensador, foram adicionados: 5,0 g (15,7 mmol) de 4-dodeciloxiacetanilida (**40**), 50 mL de água destilada e 25 mL de HCl concentrado. A mistura foi levada a refluxo por 24 horas, sendo então resfriada a temperatura ambiente e o meio basificado com aproximadamente 350 mL de uma solução de NaOH (1 M). O sólido acinzentado foi então filtrado e lavado com bastante água. Por fim, para auxiliar na secagem do material, o sólido foi dissolvido em éter etílico, seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente evaporado em rotaevaporador, rendendo 4,30 g (99 %). p.f.: 56,2 – 58,3 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3383 e 3312 (N-H prim.), 2918, 2851, 1610, 1516, 1468, 1390, 1248. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H, CH_3), 1,25 – 1,35 (sinal largo, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1,43 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,74 (qui, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,64 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 6,74 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,37; 22,93; 26,30; 29,59; 29,67; 29,83; 29,85; 29,88; 29,90; 32,16; 68,94; 115,88; 116,67; 139,96; 152,58. CHN: Calculado: C 77,92 %; H 11,26 %; N 5,05 %. Obtido: C 76,46 %; H 12,24 %; N 4,85 %.

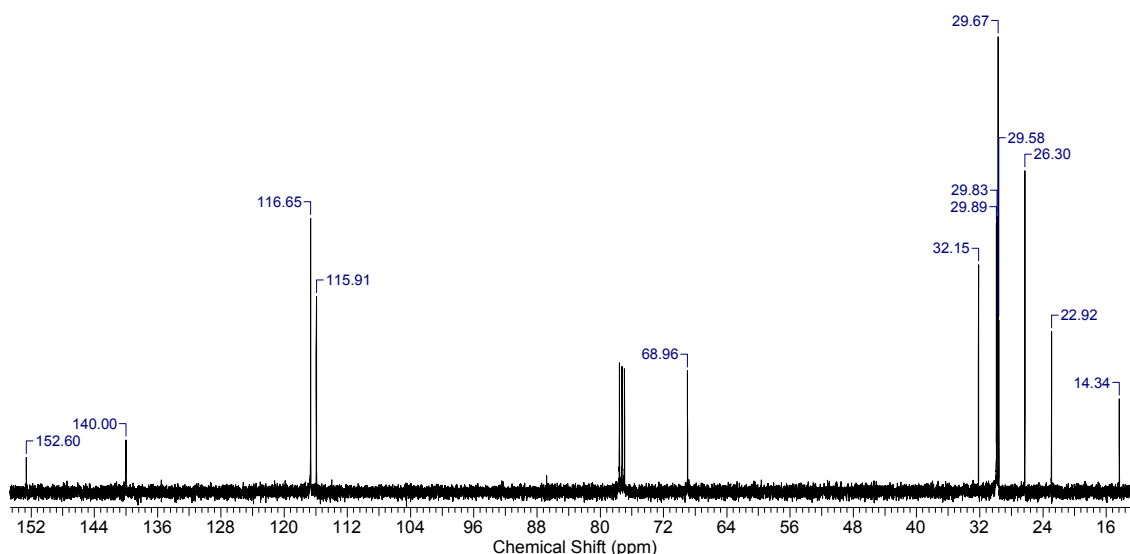
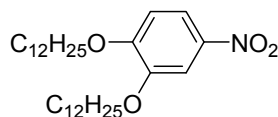


Figura 76 – Espectro de RMN- ^{13}C para o composto **41** em CDCl_3 (100 MHz).

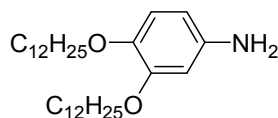
3,4-didodeciloxinitrobenzeno (**42**)



Procedimento similar ao encontrado na literatura.⁸² Em balão de 50 mL equipado com funil de adição, foram adicionados 4,46 g (10,0 mmol) do catecol alquilado (**28**), 0,097 g (1,4 mmol) de NaNO_2 e 20 mL de CH_2Cl_2 , sendo o conjunto resfriado em banho de gelo/ NaCl . Ao sistema resfriado, foi lentamente gotejado 2 mL (30,0 mmol) de HNO_3 (70%). 5 minutos após o término da adição, o banho de gelo/ NaCl foi retirado e a agitação mantida a temperatura ambiente por mais 1 hora. Em seguida, a solução foi vertida em 100 mL de água/gelo e extraída com CH_2Cl_2 (4 x 100 mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com solução saturada de NaHCO_3 , H_2O e solução saturada de NaCl , sendo então seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente retirado em rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol, rendendo 3,7 g (75 %) de um pó levemente amarelado. Análise de RMN- ^1H indicou presença de 4 % do di-nitrado (singlete em 7,29 ppm no RMN- ^1H). p.f.: 72,5 – 74,8 °C (lit. 73-75 °C).⁸² IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2955, 2915, 2848, 2363, 1585, 1519, 1497, 1466, 1402, 1350, 1284, 1233, 1140, 1100, 994, 876, 744. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 6H, CH_3), 1,23 – 1,38 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,85 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,07 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,87 (d, J = 8,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,73 (d, J = 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 7,87 (dd, J = 8,8 Hz e 2,7 Hz, 1H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,37; 22,93;

26,14; 26,18; 29,13; 29,17; 29,57; 29,59; 29,61; 29,84; 29,90; 29,92; 32,16; 69,64; 69,68, 108,21; 111,20; 117,90; 141,37; 148,85; 154,90.

3,4-didodeciloxianilina (43)



Em um frasco apropriado para hidrogenação catalítica, foram adicionados 2,3 g (4,68 mmol) de 3,4-didodeciloxinitrobenzeno (**42**), junto de 100 mL de THF e aproximadamente 0,5 g de catalisador Pd/C (10%). Após 20 horas hidrogenando, a suspensão foi filtrada em celite e lavada com bastante THF. O filtrado foi então evaporado, e o sólido restante purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano/acetato de etila (9:1) como fase móvel, rendendo 2,03 g (93 %) de um sólido acinzentado. p.f.: 52,7 – 53,6 °C (lit. 56 – 58 °C).⁸² IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3301 e 3208 (N-H prim.), 2917, 2849, 1594, 1523, 1468, 1389, 1279, 1231, 1185, 1121, 1070, 998, 824, 790, 720, 604. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 6H, CH₃), 1,24 – 1,34 (sinal largo, 32H, -CH₂-), 1,44 (m, 4H, -CH₂-), 1,76 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3,91 (m, 4H, -CH₂O-), 6,20 (dd, J = 8,4 Hz e 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,30 (d, J = 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,73 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,31; 29,56; 29,61; 29,68; 29,74; 29,85; 29,88; 29,91; 29,95; 32,17; 69,18; 71,19; 102,86; 107,05; 117,53; 141,36; 142,19; 150,82. CHN: Calculado: C 78,03 %; H 12,01 %; N 3,03 %. Obtido: C 77,72 %; H 11,56 %; N 2,96 %.

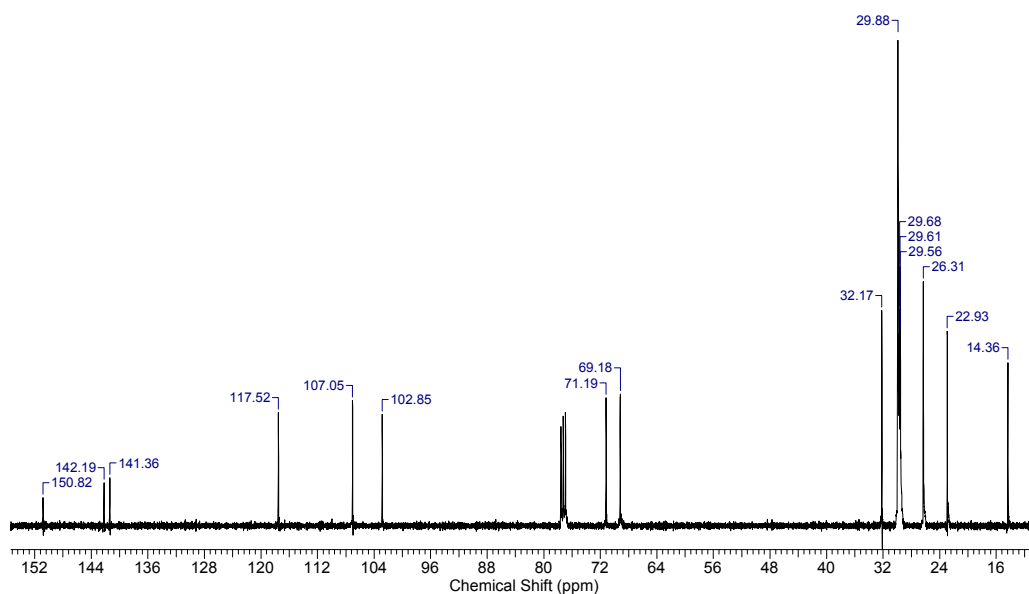
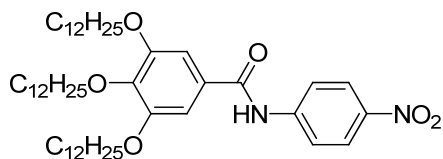
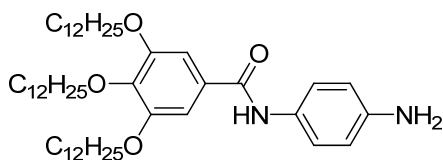


Figura 77 – Espectro de RMN-¹³C para o composto **43** em CDCl₃ (100 MHz).

N-(4-nitrofenil)-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (45)

Em um balão de 100 mL equipado com condensador e tubo secante de CaCl_2 , foram adicionados 4,0 g (5,9 mmol) de ácido 3,4,5-tridodeciloxibenzoico (**35**) junto de 10 mL de SOCl_2 , sendo o sistema levado a refluxo por 18 horas. O excesso de SOCl_2 foi inicialmente destilado e em seguida o resto de SOCl_2 foi retirado com ajuda de uma bomba de vácuo. Em seguida, foram adicionados 0,82 g (5,9 mmol) de 4-nitroanilina (**44**) junto de 20 mL de piridina seca, sendo então o sistema refluxado por mais 24 horas. Ao final, a solução foi vertida em 500 mL de água/gelo e o precipitado formado foi filtrado. O sólido obtido recristalizado em etanol, sendo obtidos 4,31 g de um sólido acinzentado (91 %). p.f.: 80,3 – 83,2 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3374 (CON-H), 2917, 2849, 1653 (C=O), 1586, 1500, 1468, 1427, 1333, 1250, 1210, 1122. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 9H, CH_3), 1,24 – 1,34 (sinal largo, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1,46 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,80 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,02 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,02 (s, 2H, Ar-H), 7,83 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 8,13 (s, 1H, $-\text{CONH}-\text{Ar}$), 8,24 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,35; 22,93; 26,29; 26,31; 29,57; 29,60; 29,64; 29,81; 29,88; 29,90; 29,94; 29,97; 29,99; 30,56; 32,16; 32,18; 69,76; 70,67; 73,87; 106,13; 119,67; 125,35; 129,05; 142,32; 143,81; 144,15; 153,57; 166,10.

N-(4-aminofenil)-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (46)

Em um frasco apropriado para hidrogenação catalítica, foram adicionados 2,5 g (3,14 mmol) de 4-nitrofenil-3,4,5-tridodeciloxibenzamida (**45**) junto de 100 mL de 1,4-dioxano, 50 mL de metanol e aproximadamente 1,0 g de catalisador Pd/C (10%). Após 20 horas hidrogenando, a suspensão foi filtrada em celite e lavada com bastante 1,4-dioxano. O filtrado foi então evaporado, e o óleo restante purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, usando hexano/acetato de etila (7:3) como fase móvel, rendendo 1,66 g (69 %) de uma cera amarelada. p.f.: 85,2 – 88,9 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3437 e 3350 (N-H prim.), 3265 (CON-H), 2921, 2851, 1637 (C=O), 1580, 1517, 1499, 1467, 1430, 1340, 1240, 1117.

RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 9H, CH_3), 1,24 – 1,35 (sinal largo, 48H, $-\text{CH}_2-$), 1,46 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1,77 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,00 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,68 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (s, 2H, Ar-H), 7,05 (s, 1H, $-\text{CONH}-\text{Ar}$), 7,37 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,6 (s, 2H, Ar- NH_2). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,32; 29,59; 29,61; 29,63; 29,65; 29,82; 29,88; 29,91; 29,95; 29,97; 30,00; 30,56; 32,16; 32,18; 69,61; 73,76; 105,92; 115,68; 122,52; 129,53; 130,35; 141,40; 143,67; 153,38, 165,77. CHN: Calculado: C 76,92 %; H 11,06 %; N 3,66 %. Obtido: C 76,52 %; H 10,77 %; N 3,46 %.

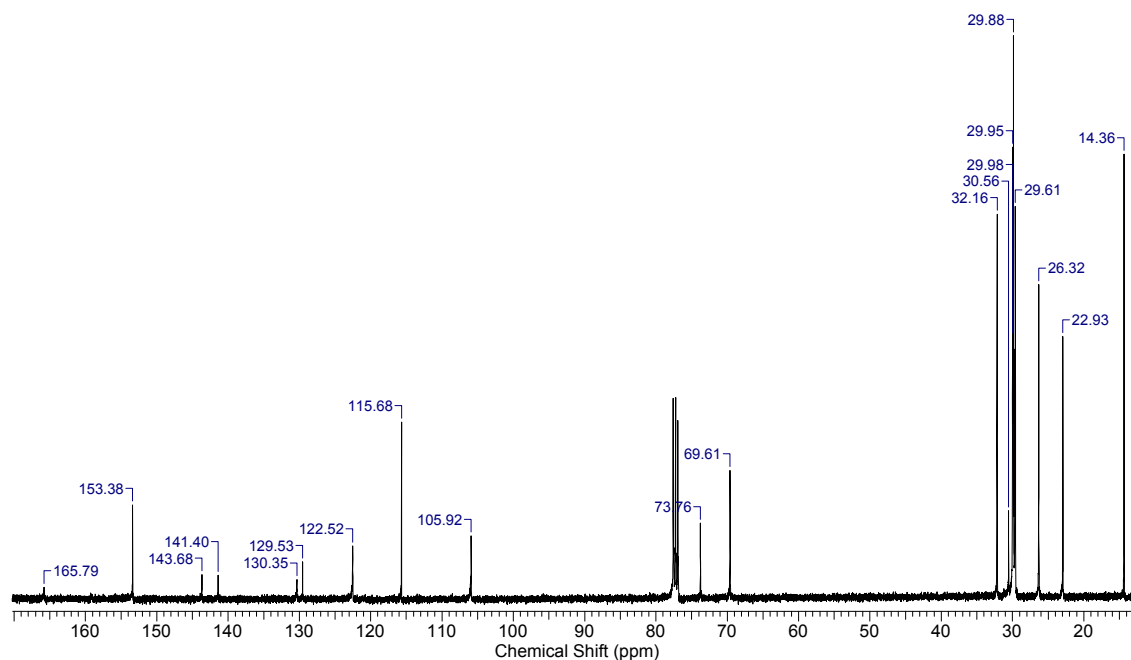
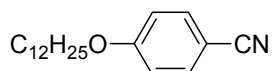


Figura 78 – Espectro de RMN- ^{13}C para o composto **46** em CDCl_3 (100 MHz).

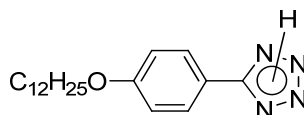
4-dodecioxibenzonitrila (**48**)



Em balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados 10,0 g (83,9 mmol) de 4-hidroxibenzonitrila (**47**), 20,0 mL (83,9 mmol) de brometo de dodecila, 46,4 g (336,2 mmol) de K_2CO_3 e 200 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 22 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em éter etílico e lavado com solução aquosa de NaOH (10 %). A fase orgânica foi então seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente retirado com auxílio de rotaevaporador, rendendo 21,5 g de um sólido branco (89 %). p.f.: 42,8 – 43,9 °C (lit. 42 - 43 °C).⁹⁵ IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2917, 1851, 2215 ($\text{C}\equiv\text{N}$),

1604, 1504, 1468, 1406, 1296, 1255, 1166, 1120, 1034, 824. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, CH₃), 1,22 – 1,33 (largo, 16H, -CH₂-), 1,44 (m, 2H, -CH₂-), 1,78 (qui, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂CH₂O-), 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂O-), 6,92 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,55 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,35; 22,93; 26,16; 29,21; 29,55; 29,58; 29,77; 29,81; 29,86; 29,88; 32,15; 68,64; 103,83; 115,40; 119,54; 134,15; 162,69.

5-(4-dodeciloifenil)tetrazol (49)



Em balão de 500 mL equipado com condensador foram adicionados: 4-dodeciloibenzonitrila (**48**) (19,9 g, 69,2 mmol), NaN₃ (13,5 g, 207,7 mmol), NH₄Cl (11,1 g, 207,7 mmol) e 100 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 20 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 400 mL de água/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 3 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido foi filtrado, lavado com bastante água e posteriormente recristalizado em acetona, rendendo 19,7 g de um sólido esbranquiçado (86 %). p.f.: 148,4 – 150,7 °C (lit. 152 - 155 °C).⁹⁶ IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2920, 2857, 2549, 2467, 1903, 1615, 1493, 1461, 1402, 1254, 1168, 1045, 988, 829. RMN-¹H (Acetona-d₆) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, CH₃), 1,24 – 1,40 (largo, 16H, -CH₂-), 1,50 (m, 2H, -CH₂-), 1,81 (qui, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂CH₂O-), 4,11 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂O-), 7,14 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,04 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (Acetona-d₆) δ ppm: 13,69; 22,66; 26,04; 29,41; 29,66; 29,69; 29,72; 31,97; 68,22; 109,99; 115,39; 128,90; 161,80. CHN: Calculado: C 69,05 %; H 9,15 %; N 16,95 %. Obtido: C 69,34 %; H 9,77 %; N 17,13 %.

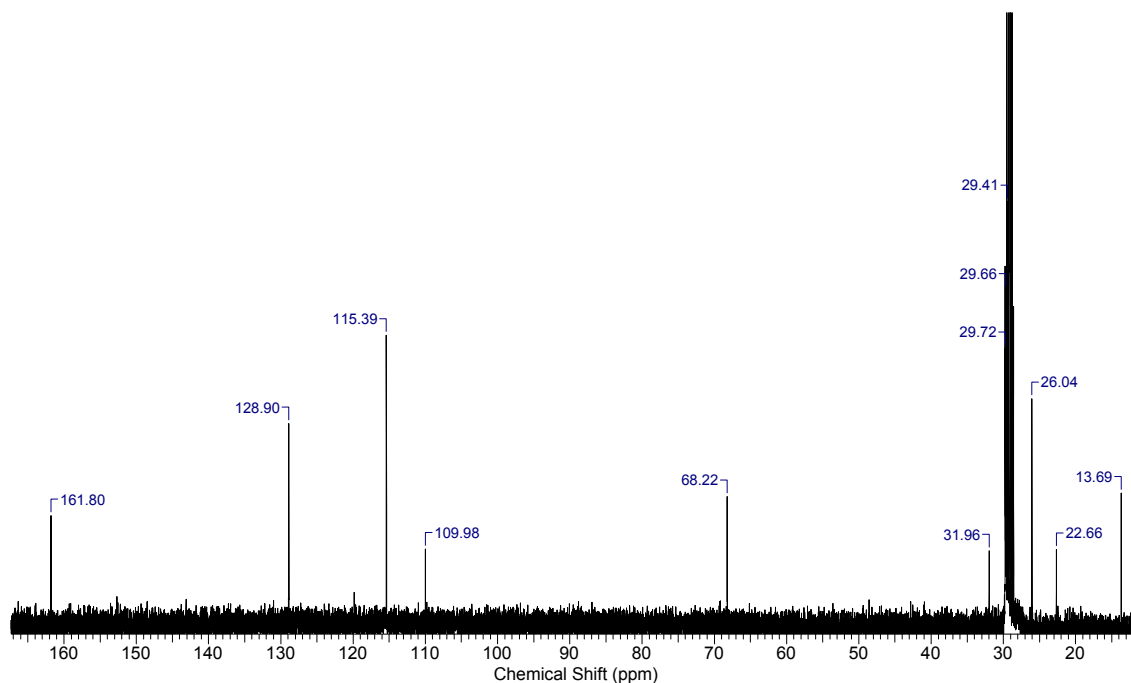
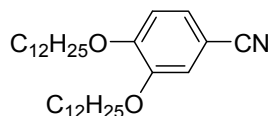


Figura 79 – Espectro de RMN- ^{13}C para o composto **49** em Acetona- d_6 (100 MHz).

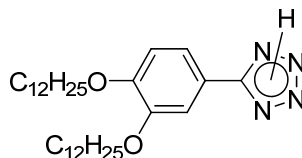
3,4-didodeciloxibenzonitrila (**51**)



Em balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados 5,0 g (37,0 mmol) de 3,4-dihidroxibenzonitrila (**50**), 22,0 mL (92,5 mmol) de brometo de dodecila, 25,0 g (181,2 mmol) de K_2CO_3 , 0,5 g (1,55 mmol) de TBAB e 150 mL de butanona. O conjunto foi refluxado por 31 horas, sendo em seguida a fração insolúvel filtrada, lavada com butanona quente e o solvente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em CH_2Cl_2 e lavado com solução aquosa de NaOH (5 %), HCl (5 %) e H_2O . A fase orgânica foi então secada com Na_2SO_4 anidro e o solvente retirado com auxílio de rotaevaporador. Por fim, o produto foi recristalizado em acetonitrila, gerando 15,8 g de um sólido branco (91 %). p.f.: 79,8 – 82,8 °C (lit. 81 - 83 °C).⁹⁵ IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 2954, 2918, 2872, 2849, 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1597, 1581, 1519, 1468, 1422, 1280, 1244, 1139, 992, 85, 812, 722. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H, CH_3), 1,25 – 1,36 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,46 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,83 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,98 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4,02 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar-H), 7,07 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H, Ar-H), 7,23 (dd, $J = 8,4$ Hz e 1,9 Hz, 1H, Ar-H). RMN- ^{13}C ($\text{DMSO}-\text{d}_6 - 90^\circ\text{C}$) δ ppm: 12,31; 20,59; 24,07; 27,23;

27,27; 27,51; 27,56; 27,61; 29,87; 67,61; 68,05; 107,97; 112,88; 115,84; 117,59; 125,13; 147,72; 151,81.

5-(3,4-didodeciloxifenil)tetrazol (52)



Em balão de 100 mL equipado com condensador foram adicionados: 3,4-didodeciloxibenzonitrila (**51**) (5,0 g, 10,6 mmol), NaN_3 (2,07 g, 31,8 mmol), NH_4Cl (1,70 g, 31,8 mmol) e 30 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 24 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 200 mL de água/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 2 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido foi filtrado, lavado com bastante água e posteriormente recristalizado em acetona, rendendo 5,05 g de um sólido branco (93 %). p.f.: 157,8 – 159,0 °C (lit. 159,3 – 159,5 °C).⁸⁷ IV (pastilha de KBr) $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$: 2921, 2848, 2744, 2613, 1607, 1512, 1465, 1272, 1239, 1133, 1039, 812, 746. RMN ^1H (Piridina- d_5) δ ppm: 0,86 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H, CH_3), 1,25 (sinal largo, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,80 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,96 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4,05 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,16 (s, 1H parcialmente sobreposto ao sinal da piridina, Ar-H), 7,95 (s, 1H, Ar-H), 7,98 (s, 1H, Ar-H). RMN- ^{13}C (DMSO- d_6 – 90 °C) δ ppm: 14,35; 22,64; 26,22; 29,29; 29,40; 29,63; 31,92; 69,72; 70,04; 114,02; 115,44; 117,76; 121,28; 150,05; 152,22. CHN: Calculado: C 72,33 %; H 10,57 %; N 10,88 %. Obtido: C 72,61 %; H 10,39 %; N 10,13 %.

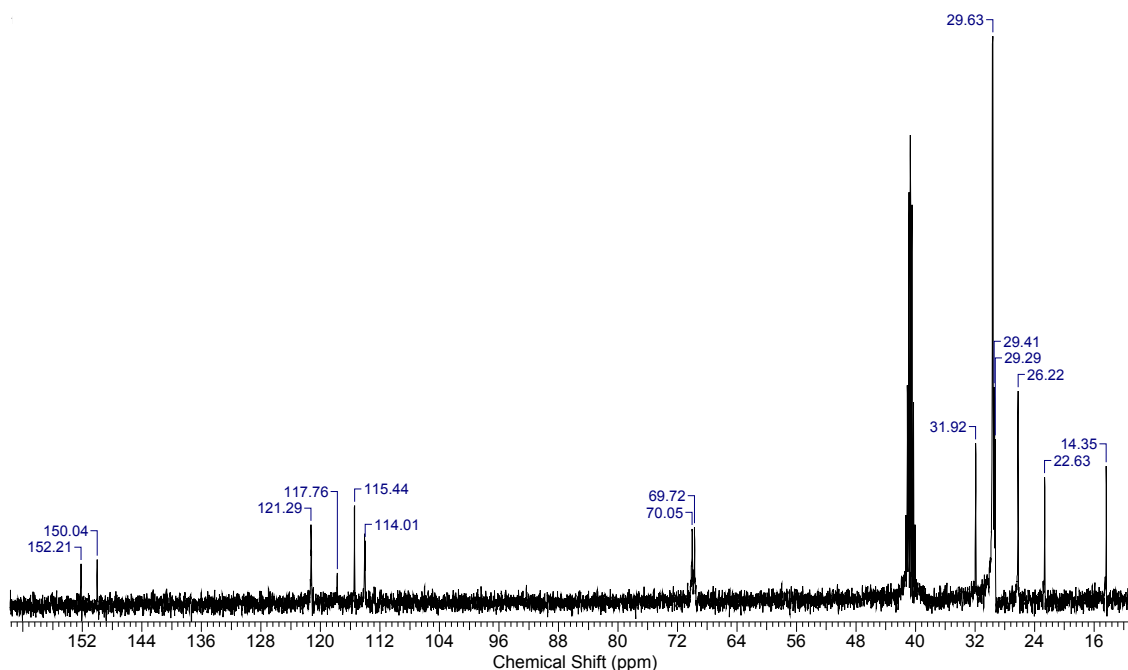
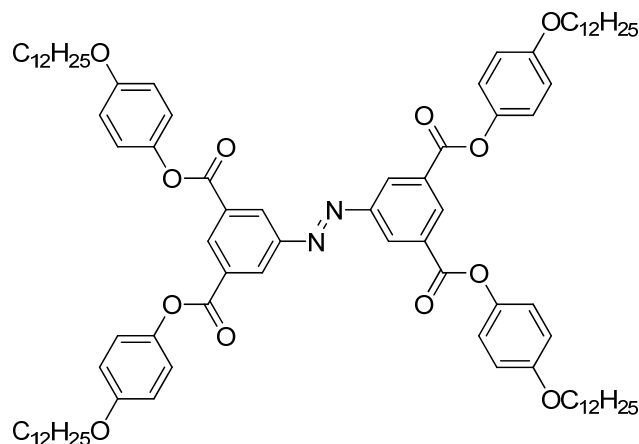


Figura 80 – Espectro de RMN- ^{13}C para o composto **52** em DMSO-d_6 a 90°C (100 MHz).

Procedimento padrão para obtenção dos produtos finais

Em um balão de 50 mL com saída de gás e equipado com condensador e tubo de CaCl_2 , foram adicionados 0,25 g da unidade central tetra-ácida (**23**), 5 mL de SOCl_2 e 1 gota de DMF. O sistema foi levado a refluxo por 18 horas, sendo em seguida o excesso de SOCl_2 retirado por destilação e o resto em bomba de vácuo por 1 hora. Ao balão contendo o respectivo tetra-cloreto de ácido (**53**), foram adicionados 4,2 equivalentes do intermediário (**26**, **31**, **38**, **41**, **43**, **46**, **49** ou **52**) junto de 20 mL de piridina seca, sendo o conjunto novamente levado a refluxo por mais 48 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo do balão vertido em 500 mL de água/gelo. O precipitado formado foi então filtrado. A purificação foi específica para cada composto, sendo o procedimento descrito a seguir, assim como os rendimentos e caracterização.

(E)-tetra(4-dodeciloifenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofталato (EST4)

Macerado em etanol e posteriormente recristalizado em tolueno, rendendo 0,88 g (90 %). p.f.: 167,2 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 2953, 2918, 2872, 2850, 1752 e 1740 (C=O), 1509, 1468, 1243, 1156, 830, 744. RMN- ^1H (C_6D_6 – 60 °C) δ ppm: 0,92 (t, J = 6,7 Hz, 12H, CH_3), 1,23 – 1,35 (sinal largo, 64H, $-\text{CH}_2-$), 1,41 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,67 (qui, J = 6,6 Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,69 (t, J = 6,6 Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,83 (d, J = 9,2 Hz, 8H, Ar-H), 7,14 (d, J = 9,2 Hz, 8H, Ar-H), 9,12 (d, J = 1,6 Hz, 4H, Ar-H), 9,36 (t, J = 1,6 Hz, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,37; 22,93; 26,28; 29,50; 29,59; 29,63; 29,62; 29,84; 29,88; 29,90; 32,16; 68,69; 115,42; 122,32; 122,46; 129,21; 132,03; 144,14; 152,71; 157,41; 164,21. CHN: Calculado: C 75,50 %; H 8,78 %; N 2,00 %. Obtido: C 75,52 %; H 9,05 %; N 2,20 %.

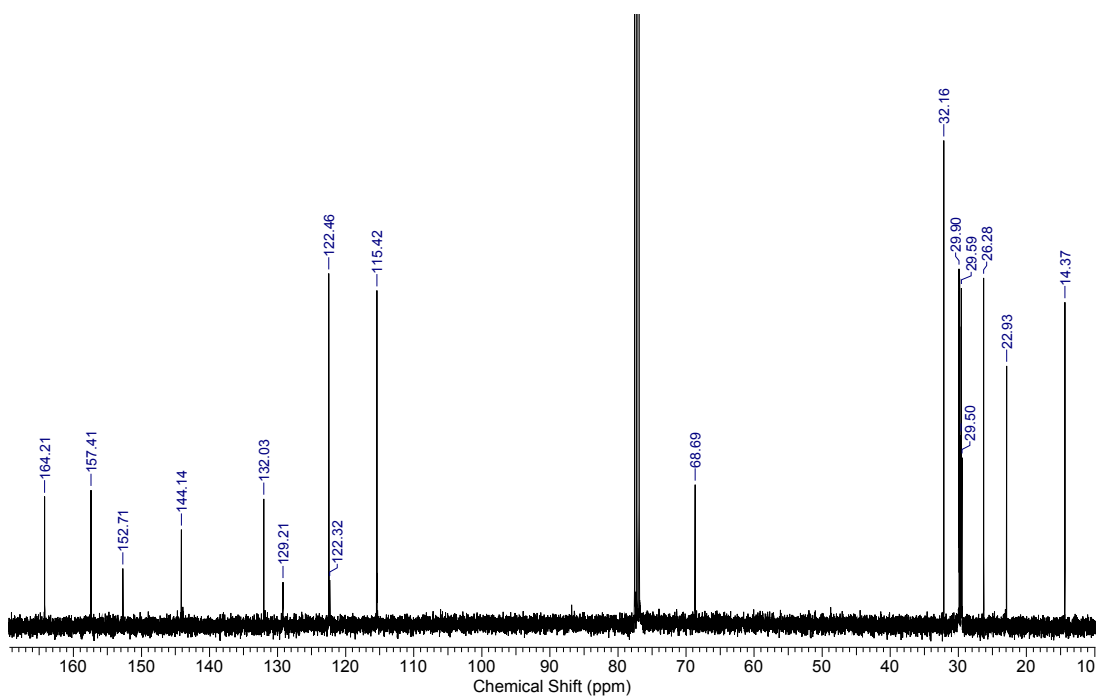
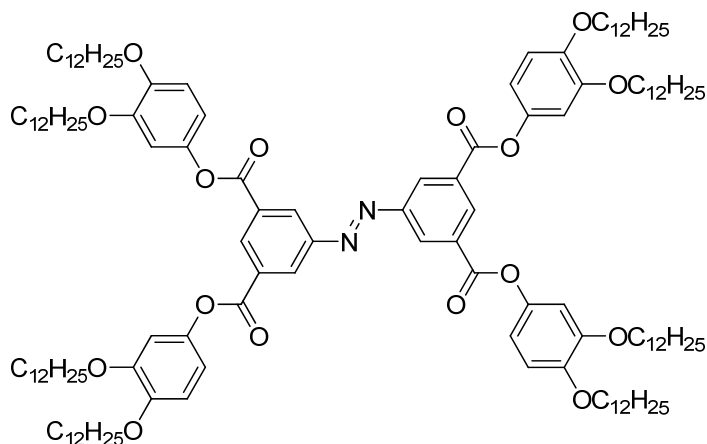


Figura 81 – Espectro de RMN- ^{13}C para a molécula alvo EST4 em CDCl_3 (100 MHz).

(E)-tetra(3,4-didodeciloifenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofталato (EST8)

Recristalizado duas vezes em isopropanol, rendendo 1,10 g (73 %). p.f.: 154,4 °C. IV (pastilha de KBr) $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 2955, 2923, 2870, 2850, 1739 (C=O), 1605, 1509, 1468, 1427, 1391, 1261, 1215, 1183, 1125. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 24H, CH_3), 1.20 – 1,35 (sinal largo, 128H, $-\text{CH}_2-$), 1,47 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1,83 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,00 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,80 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 6,82 (s, 4H, Ar-H), 6,93 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 9,01 (s, 4H, Ar-H), 9,13 (s, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,35; 22,92; 22,93; 26,26; 26,29; 29,40; 29,59; 29,62; 29,65; 29,69; 29,87; 29,89; 29,94; 29,95; 32,16; 32,27; 69,54; 70,07; 107,73; 113,10; 114,38; 129,19; 132,03; 134,16; 144,57; 147,45; 150,09; 152,73; 164,14. CHN: Calculado: C 76,43 %; H 10,28 %; N 1,31 %. Obtido: C 75,76 %; H 10,91 %; N 1,26 %.

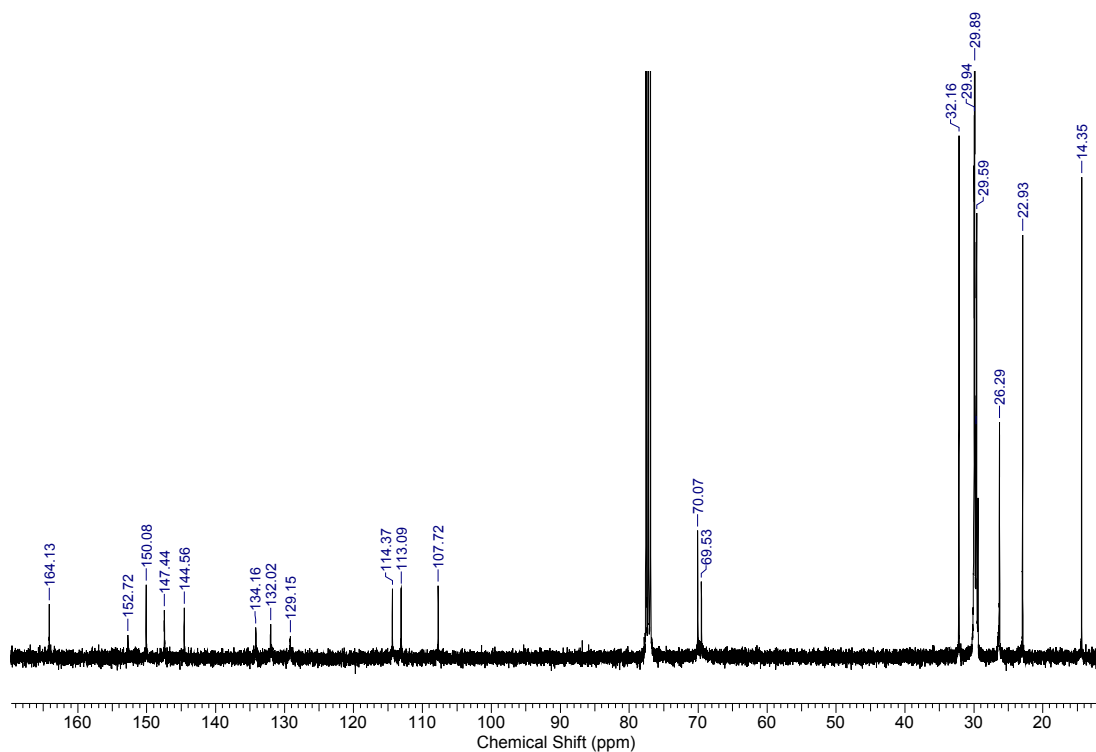
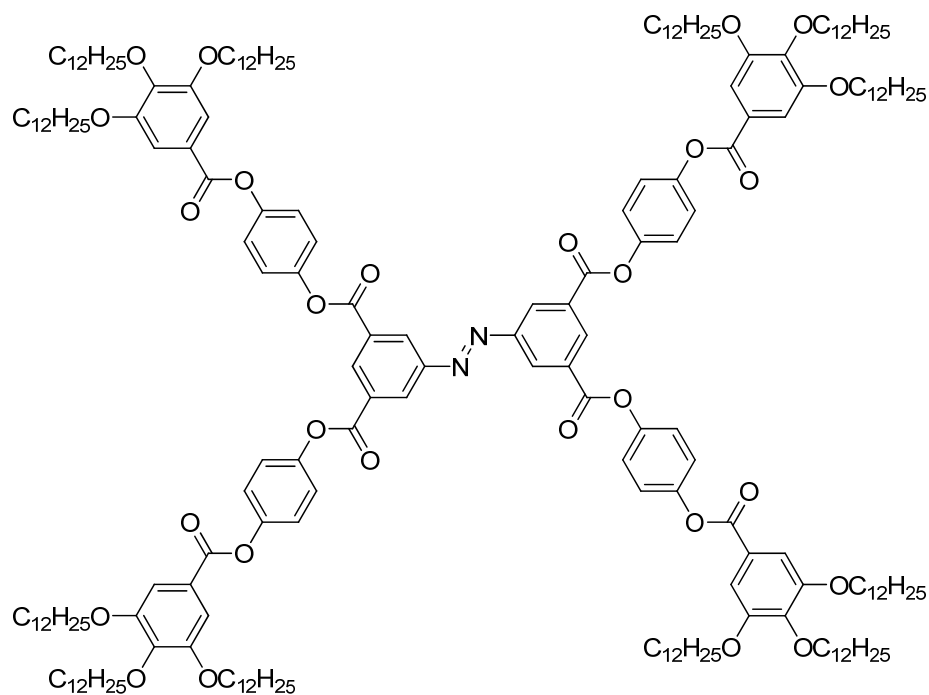


Figura 82 – Espectro de RMN-¹³C para a molécula alvo EST8 em CDCl₃ (100 MHz).

(*E*)-tetra(4-(3,4,5-tridodeciloibenzoilóxi)fenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofalato (EST12)



Recristalizado em isopropanol, rendendo 1,63 g (68 %). P.f.: 160,4 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 2955, 2922, 2870, 2853, 1738 (C=O) (sinal alargado), 1586, 1502, 1466, 1430, 1387, 1336, 1204, 1173, 1116, 1015, 748. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,88 (m, 36H, CH_3), 1,25 – 1,40 (sinal largo, 192H, $-\text{CH}_2-$), 1,49 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1,84 (m, 24H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,07 (m, 24H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,31 (d, $J = 8,8$ Hz, 8H, Ar-H), 7,38 (d, $J = 8,8$ Hz, 8H, Ar-H), 7,42 (s, 8H, Ar-H), 9,09 (d, $J = 1,6$ Hz, 4H, Ar-H), 9,18 (t, $J = 1,6$ Hz, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,37; 22,93; 26,33; 29,53; 29,61; 29,64; 29,82; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,01; 30,59; 32,16; 69,50; 73,85; 108,78; 122,75; 123,18; 123,86; 129,45; 131,88; 143,32; 148,26; 149,08; 153,23; 163,84; 165,16. CHN: Calculado: C 75,90 %; H 9,91 %; N 0,84 %. Obtido: C 75,07 %; H 9,66 %; N 0,93 %.

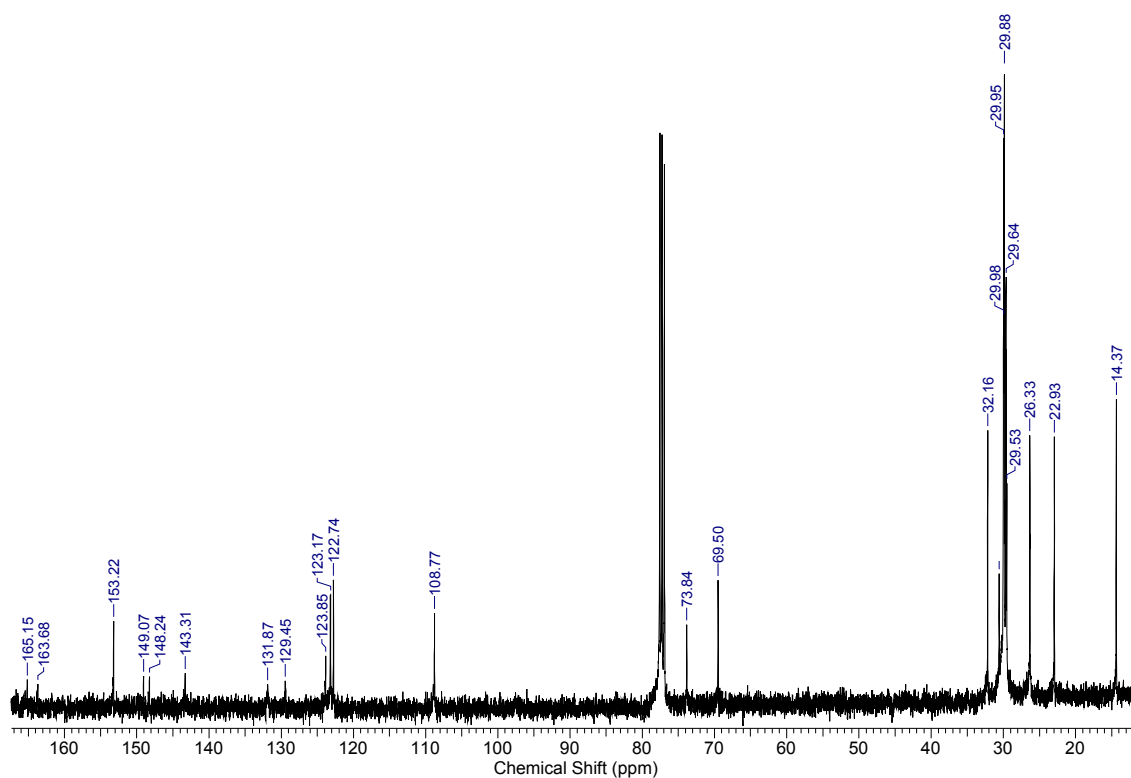
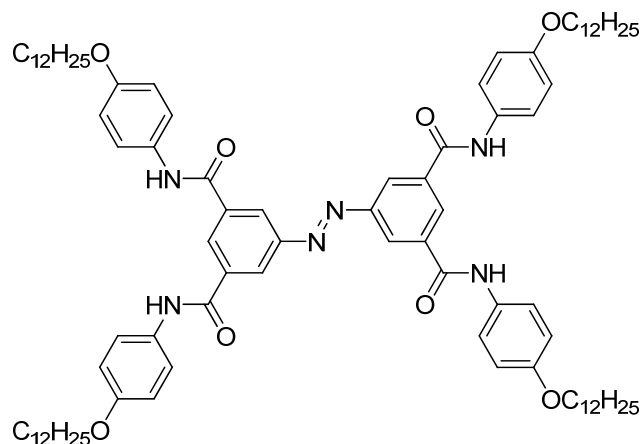
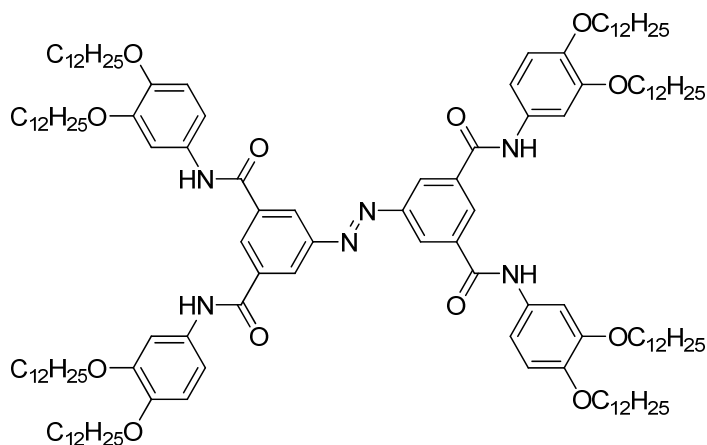


Figura 83 – Espectro de RMN- ^{13}C para a molécula alvo **EST12** em CDCl_3 (100 MHz).

(E)-tetra(4-dodeciloifenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofalamida (AMD4)

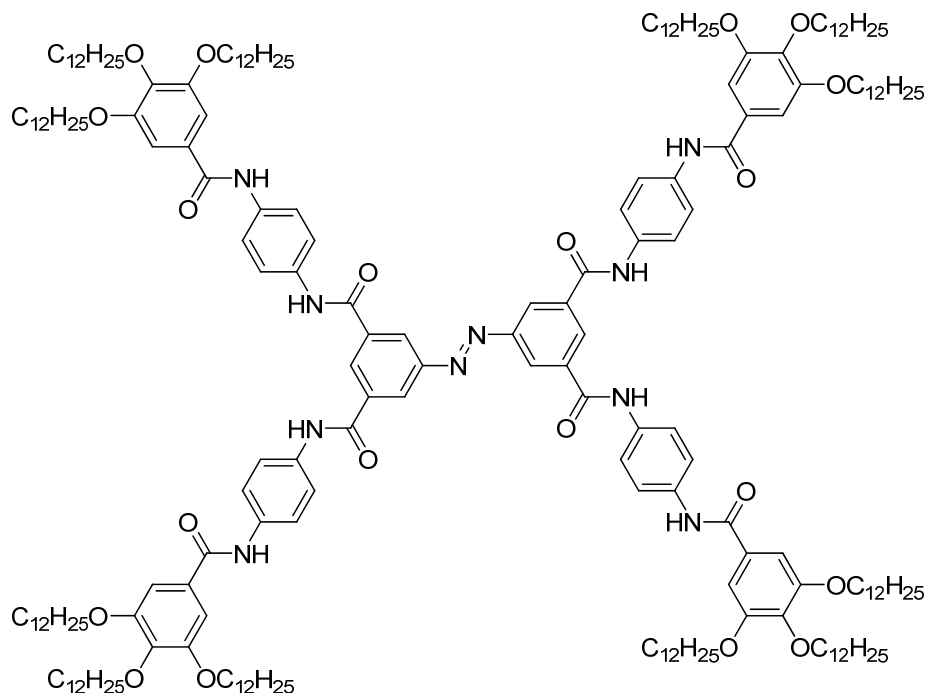
Recristalizado em butanona e posteriormente em metil-isobutilcetona, rendendo 0,76 g (78 %) P.f.: 241,0 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3288 (CON-H), 2953, 2922, 2871, 2853, 1650 (C=O), 1611, 1535, 1513, 1468, 1413, 1242, 1171, 825. CHN: Calculado: C 75,71 %; H 9,10 %; N 6,02 %. Obtido: C 75,14 %; H 9,75 %; N 6,08 %.

(E)-tetra(3,4-didodeciloifenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofalamida (AMD8)

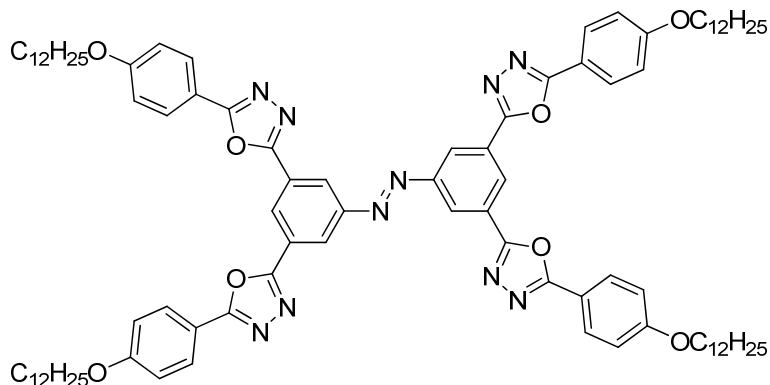
Recristalizado três vezes em butanona e filtrado a frio, rendendo 1,01 g (68 %). P.f.: (Cristal líquido) Cr -126,5 °C – Col_h – 221,5 °C – I. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3275 (CON-H), 2956, 2923, 2870, 2853, 1652 (C=O), 1607, 1539, 1514, 1467, 1427, 1407, 1389, 1289, 1258, 1230, 1134, 1021, 803, 720. RMN-¹H (CDCl₃ – 50°C) δ ppm: 0,89 (m, 24H, CH₃), 1,19 – 1,46 (sinal largo, 144H, -CH₂-), 1,75 (sinal largo, 16H, -CH₂CH₂O-), 3,89 (sinal largo, 16H, -CH₂O-), 6,72 (s, 4H, Ar-H), 7,19 (s, 4H, Ar-H), 7,52 (s, 4H, Ar-H), 8,29 (s, 4H,

Ar-H), 8,54 (s, 2H, Ar-H), 9,25 (s, 4H, CONH-Ar). CHN: Calculado: C 76,57 %; H 10,49 %; N 3,94 %. Obtido: C 76,30 %; H 10,11 %; N 4,05 %.

(E)-tetra(4-(3,4,5-tridodeciloibenzoamido)fenil)-5,5'-(diazeno-1,2-diil)diisofalamida (AMD12)



Recristalizado em butanona e filtrado a frio, rendendo 1,73 g (74 %). P.f.: 236,6 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3287 (CON-H), 2955, 2923, 2870, 2851, 1656 e 1648 (C=O), 1609, 1582, 1549, 1516, 1494, 1467, 1425, 1402, 1334, 1234, 1115, 833, 752, 721. CHN: Calculado: C 76,08 %; H 10,18 %; N 4,18 %. Obtido: C 75,02 %; H 10,29 %; N 3,96 %.

(E)-1,2-bis{3,5-bis[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}diazeno (OXD4)

Macerado em etanol e recristalizado em acetato de etila, rendendo 0,99 g (94 %). P.f.: 212,0 °C. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 2954, 2923, 2871, 2852, 1611, 1498, 1466, 1424, 1303, 1255, 1174, 1122, 898, 838, 742. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 0,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 12H, CH_3), 1,25 – 1,36 (sinal largo, 64H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (qui, $J = 6,6$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,81 (qui, $J = 6,6$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7,00 (d, $J = 8,1$ Hz, 8H, Ar-H), 8,05 (d, $J = 8,1$ Hz, 8H, Ar-H), 8,73 (s, 4H, Ar-H), 8,84 (s, 2H, Ar-H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,36; 22,93; 26,26; 29,41; 29,60; 29,69; 29,85; 29,88; 29,90; 29,93; 32,16; 68,58; 115,27; 115,74; 123,73; 126,58; 127,09; 129,19; 152,81; 162,53; 162,63, 165,50. CHN: Calculado: C 73,86 %; H 8,22 %; N 9,36 %. Obtido: C 73,56 %; H 8,60 %; N 9,33 %.

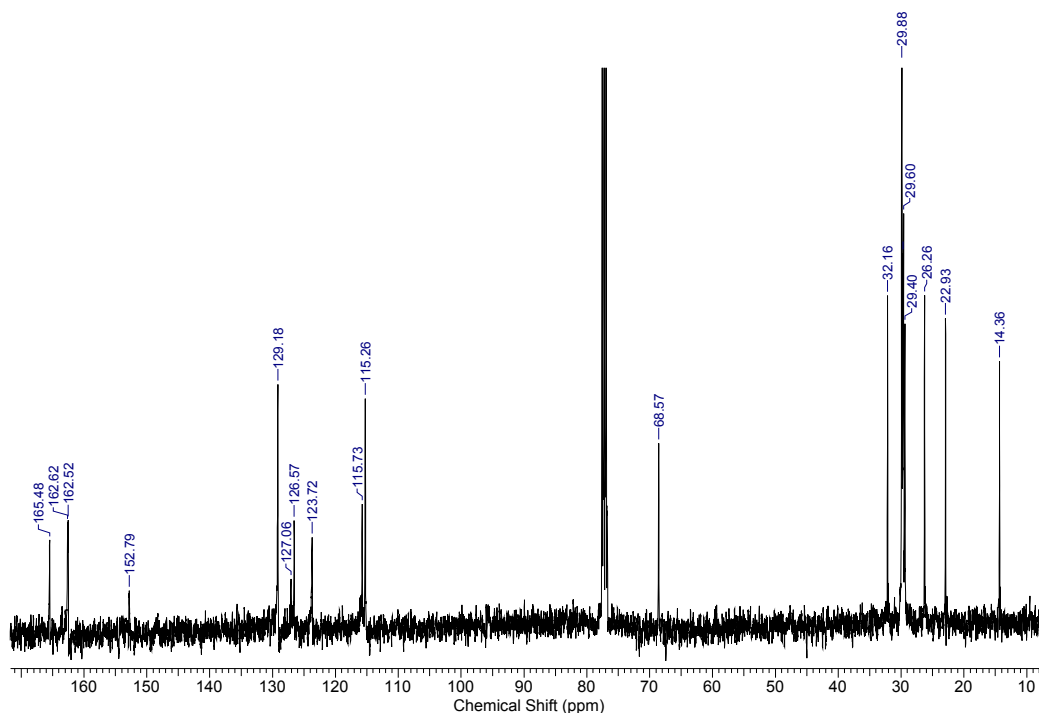
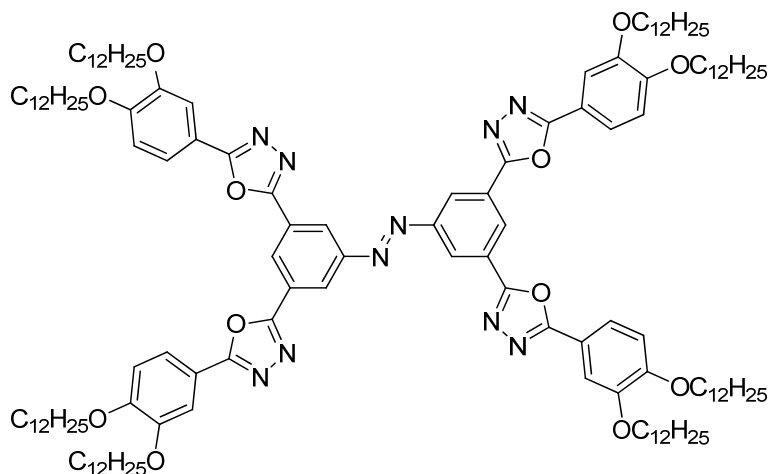


Figura 84 – Espectro de RMN- ^{13}C para a molécula alvo **OXD4** em CDCl_3 (100 MHz).

(E)-1,2-bis{3,5-bis[5-(3,4-didodeciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]fenil}diazeno (OXD8)

Macerado em etanol e recristalizado duas vezes em mistura de solventes tolueno/acetonitrila, rendendo 1,31 g (84 %) P.f.: (Cristal líquido) Cr -102,0 °C – Col_h – 236,6 °C – I. IV (pastilha de KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2956, 2921, 2871, 2851, 1604, 1554, 1497, 1466, 1424, 1391, 1271, 1219, 1139, 735. RMN-¹H (CDCl₃) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,7 Hz, 24H, CH₃), 1,23 – 1,44 (sinal largo, 128H, -CH₂-), 1,52 (sinal largo, 16H, -CH₂-), 1,88 (m, 16H, -CH₂CH₂O-), 4,12 (m, 16H, -CH₂O-), 7,02 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,73 (s, 4H, Ar-H), 7,78 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,89 (s, 4H, Ar-H), 9,00 (s, 2H, Ar-H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ ppm: 14,40; 22,98; 26,33; 29,41; 29,53; 29,67; 29,75; 29,96; 32,22; 69,41; 69,77; 111,86; 113,06; 115,90; 121,12; 123,98; 126,76; 149,71; 152,95; 162,95; 165,84. CHN: Calculado: C 75,29 %; H 9,84 %; N 6,27 %. Obtido: C 75,53 %; H 9,58 %; N 6,13 %.

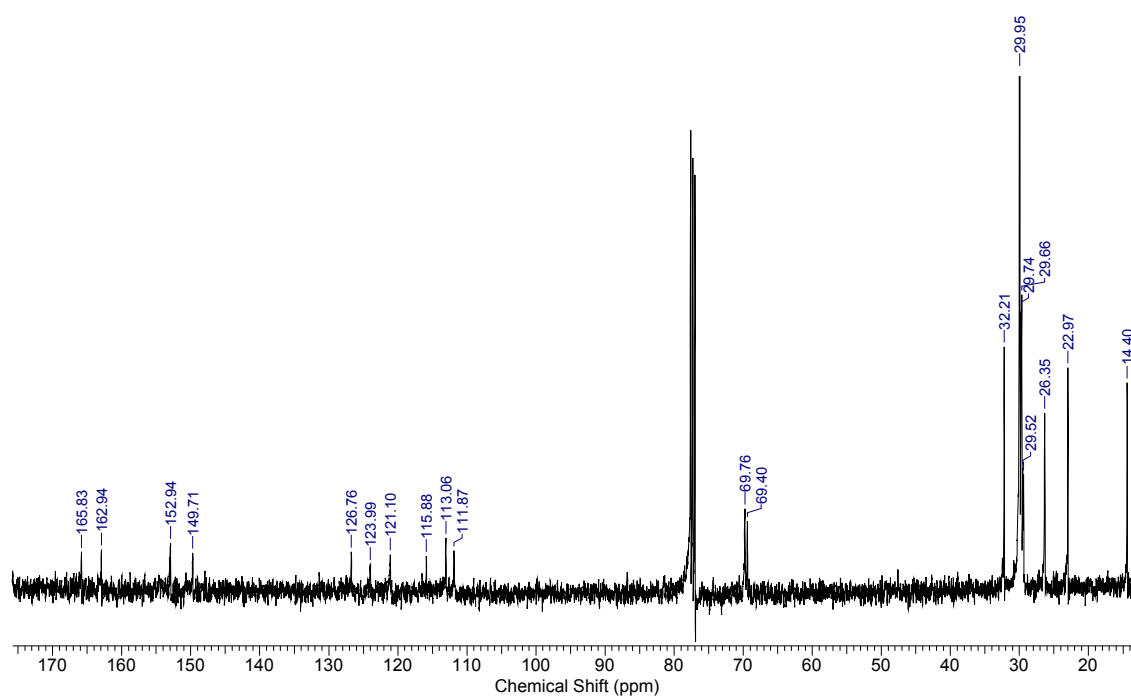


Figura 85 – Espectro de RMN- ^{13}C para a molécula alvo **OXD8** em CDCl_3 (100 MHz).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N.V. Liquid Crystals. **Annual Review of Materials Science**, 10, 133-155, 1980.
- 2 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL M. An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, 11, 2631-2636, 2001.
- 3 REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liquid Crystals**, 5, 7-18, 1989.
- 4 LEHMANN, O. Über fließende krystalle. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 8, 462-472, 1889.
- 5 CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B.K.; SURESH, K.A. Liquid crystals of disc-like molecules. **Pramana**, 9, 471-480, 1977.
- 6 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y.H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. **Chemical Society Reviews**, 36, 1902-1929, 2007.
- 7 ZHANG, Y.; JESPERSEN, K.G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J.A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S.R. Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials. **Langmuir**, 19, 6534-6536, 2003.
- 8 SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. **Science**, 293, 1119-1122, 2001.
- 9 LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. Discotic Liquid Crystal: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, 4832-4887, 2007.
- 10 KUMAR, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. **Chemical Society Reviews**, 35, 83-109, 2006.
- 11 CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A.J.; BECHTOLD, I.H.; CAMPOS, C.E.M.; LONGO, R.L. Tris-triazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals. **Chemical Communications**, 5134-5136, 2008.
- 12 ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast

- Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. **Nature**, 371, 141-143, 1994.
- 13 YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 994-995, 2004.
 - 14 VAN NOSTRUM, C.F. Self-Assembled Wires and Channels. **Advanced Materials**, 8, 1027-1030, 1996.
 - 15 FENG, X.; LIU, M.; PISULA, W.; TAKASE, M.; LI, J.; MÜLLEN, K. Supramolecular Organization and Photovoltaics of Triangle-shaped Discotic Graphenes with Swallow-tailed Alkyl Substituents. **Advanced Materials**, 20, 2684-2689, 2008.
 - 16 PISULA, W.; MENON, A.; STEPPUTAT, M.; LIEBERWIRTH, I.; KOLB, U.; TRACZ, A.; SIRRINGHAUS, H.; PAKULA, T.; MÜLLEN, K. A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-*peri*-hexabenzocoronene. **Advanced Materials**, 17, 684-689, 2005.
 - 17 VAN DE CRAATS, A.M.; STUTZMANN, N.; BUNK, O.; NIELSEN, M.M.; WATSON, M.; MULLEN, K.; CHANZY, H.D.; SIRRINGHAUS, H.; FRIEND, R.H. Meso-Epitaxial Solution-Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors. **Advanced Materials**, 15, 495-499, 2003.
 - 18 CRISTIANO, R.; VIEIRA, A.A.; ELY, F.; GALLARDO, H. Synthesis and Characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. **Liquid Crystals**, 33, 381-390, 2006.
 - 19 PRASAD, V.; KANG, S.; QI, X.; KUMAR, S. Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of chiral bent-core azo compounds. **Journal of Materials Chemistry**, 14, 1495-1502, 2004.
 - 20 MALLIA, V.A.; ANTHARJANAM, P.K.S.; DAS, S. Synthesis and studies of some 4-substituted phenyl-4'-azopyridine-containing hydrogen-bonded supramolecular mesogens. **Liquid Crystals**, 30, 135-141, 2003.
 - 21 MEYER, E.; ZUCCO, C.; GALLARDO, H. Metallomesogens: synthesis and properties. **Journal of Materials Chemistry**, 8, 1351-1354, 1998.
 - 22 CRISTIANO, R.; WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I.H.; BORTOLUZZI, A.J.; GALLARDO, H. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. **Tetrahedron**, 63, 2851-2858, 2007.

- 23 SRIVASTAVA, R.M.; NEVES FILHO, R.A.W.; SCHNEIDER, R.; VIEIRA, A.A.; GALLARDO, H. Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazoles-bases twin dimers. **Liquid crystals**, 35, 737-742, 2008.
- 24 KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, 45, 38-68, 2006.
- 25 YOSHIKAWA, A. Unconventional liquid crystal oligomers with a hierarchical structure. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 2877-2889, 2008.
- 26 BUSHBY, R.; LOZMAN, O.R., Discotic liquid crystals 25 years on. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 7, 343-354, 2002.
- 27 NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, J.; TAKEZOE, H. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. **Journal of Materials Chemistry**, 6, 1231-1233, 1996.
- 28 CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; NOCKEMANN, P.; DRIESEN, K.; HECKE, K.V.; MEERVELT, L.V.; WANG, G.; FEYTER, S.D.; IGLESIAS, E.F.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K.; BRUCE, D.W. Rigid tetracatenar liquid crystals derived from 1,10-phenanthroline. **Soft Matter**, 4, 2172-2185, 2008.
- 29 GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A.A.; NEVES FILHO, R.A.W.; SRIVASTAVA, R.M.; BECHTOLD, I.H. Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. **Liquid Crystals**, 35, 857-863, 2008.
- 30 LEHMANN, M.; JAHR, M.; GUTMANN, J. Star-shaped oligobenzoates with a naphthalene chromophores as potential semiconducting liquid crystal materials. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 2995-3003, 2008.
- 31 TERAZZI, E.; TORELLI, S.; BERNARDINELLI, G.; RIVERA, J.-P.; BÉNECH, J.-M.; BOURGOGNE, C.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; IMBERT, D.; PINTO, A.; JEANNERAT, D.; PIGUET, C. Molecular control of macroscopic cubic, columnar, and lamellar organizations in luminescent lanthanide-containing thermotropic liquid crystals. **Journal of the American Chemical Society**, 127, 888-903, 2005.
- 32 CARDINAELS, T.; DRIESEN, K.; PARAC-VOGT, T.N.; HEINRICH, B.; BOURGOGNE, C.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K. Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups: Nematic and Lamello-Columnar Mesophases. **Chemistry of Materials**, 17, 6589-6598, 2005.
- 33 NGUYEN, T., MOLINIE, P., DESTRUDEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, Academic Press: San Diego, 2001.

- 34 BINNEMANS, K. Ionic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, 105, 4148-4204, 2005.
- 35 GORP, J.J.V.; VEKEMANS, J.A.J.M.; MEIJER, E.W. C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Trisamides and Trisureas. **Journal of the American Chemical Society**, 124, 14759-14769, 2002.
- 36 TERECH, P.; WEISS, R.G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. **Chemical Reviews**, 97, 3133-3159, 1997.
- 37 CARRETI, E.; DEI, L.; WEISS, R.G. Soft matter and art conservation. Rheoreversible gels and beyond. **Soft Matter**, 1, 17-22, 2005.
- 38 AJAYAGHOSH, A.; PRAVEEN, V.K. π -Organogels of Self-Assembled Phenylenevinylenes: Soft Materials with Distinct Size, Shape, and Functions. **Accounts of Chemical Research**, 40, 644-656, 2007.
- 39 FOLCIA, C.L.; ALONSO, I.; ORTEGA, J.; ETXEBARRIA, J.; PINTRE, I.; ROS, M.B. Achiral Bent-Core Liquid Crystals with Azo and Azoxy Linkages: Structural and Nonlinear Optical Properties and Photoisomerization. **Chemistry of Materials**, 18, 4617-4626, 2006.
- 40 NISHIHARA, H. Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 77, 407-428, 2004.
- 41 RAU, H. in **Photocromism: Molecules and System**; DÜRR, H.; BOUNAS-LAURENT, H. (Eds.). Elsevier: Amsterdam, 1990; Vol. 1, Chapter 4, p 165-192.
- 42 YOKOYAMA, S.; NAKAHAMA, T.; OTOMO, A.; MASHIKO, S. Intermolecular Coupling Enhancement of the Molecular Hyperpolarizability in Multichromophoric Dipolar Dendrons. **Journal of the American Chemical Society**, 122, 3174-3181, 2000.
- 43 MATHARU, A.S.; JEEVA, S.; RAMANUJAM, P.S. Liquid crystals for holographic optical data storage. **Chemical Society Reviews**, 36, 1868-1880, 2007.
- 44 DICESARE, N.; LAKOWICZ, J.R. New Color Chemosensors for Monosaccharides Based on Azo Dyes. **Organic Letters**, 3, 3891-3893, 2001.
- 45 GHOSH, S.; BANTHIA, A.K.; MAIYA, B.G. New Insight into the Synthesis of a Novel Azo-Based Optically Active Polyamidoamine Side Chain Dendritic Polyester Architectural Photoswitch. **Organic Letters**, 4, 3603-3606, 2002.
- 46 CACCIAPAGLIA, R.; STEFANO, S.D.; MANDOLINI, L. The Bis-Barium Complex of a Butterfly Crown Ether as a Phototunable Supramolecular Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, 125, 2224-2227, 2003.

- 47 SASAKI, T.; TOUR, J.M. Synthesis of a New Photoactive Nanovehicle: A Nanoworm. **Organic Letters**, 10, 897-900, 2008.
- 48 BROWNE, W.R.; FERLINGA, B.L. Making molecular machines work. **Nature Nanotechnology**, 1, 25-35, 2006.
- 49 GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 23, 71-78, 2000.
- 50 DEMUS, D. 100 Years Liquid Crystal Chemistry. **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, 165, 45-84, 1988.
- 51 GRIFFITHS, J. Photochemistry of Azobenzene and its Derivatives. **Chemical Society Reviews**, 1, 481-493, 1972.
- 52 CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G. On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S_0 , S_1 and T_1 . **Journal of the American Chemical Society**, 126, 3234-3243, 2004.
- 53 MARIA, P.D.; FONTANA, A.; GASBARRI, C.; SIANI, G.; ZANIRATO, P. Kinetics of the *Z-E* isomerization of monosubstituted azobenzenes in polar organic and aqueous micellar solvents. **ARKIVOC**, 16-29, 2009.
- 54 WALDECK, D.H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes, **Chemical Reviews**, 91 415-436, 1991.
- 55 CURTIN, D.Y.; GRUBBS, E.J.; MCCARTHI, G.C. Uncatalyzed Syn-Anti Isomerization of Imines, Oxime Ethers and Haloimines. **Journal of the American Chemical Society**, 88, 2775-2786, 1966.
- 56 DIAS, V.D. **Cinética de Foto e Termoisomerização de Azocompostos em Matrizes Poliméricas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 57 DEMUS, D. In **Handbook of Liquid Crystals**; DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V., Eds.; Wiley-VHC: New York, 1998; Vol. 1, p 133-187.
- 58 CAMMIDGE, A.N.; BUSHBY, R.J. In **Handbook of Liquid Crystals**; DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V., Eds.; Wiley-VHC: New York, 1998; Vol. 2B, p 693-748.
- 59 DEMUS, D.; RICHTER, L. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: VCH, 1978.
- 60 DIERKING, I. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

- 61 LAI, C.K.; TSAI, C.; PANG, Y. Discotic metallomesogens: mesofase crossover of columnar rectangular to hexagonal arrangements in bis(hydrazinato)nickel (II) complexes. **Journal of Materials Chemistry**, 8, 1355-1360, 1998.
- 62 FIFIELD, F.W.; KEALEY, D. **Principles and Practice of Analytical Chemistry**, 5th Ed.; Blackwell Science, 2000.
- 63 CRISTIANO, R.; SANTOS, D.M.P.O.; CONTE, G.; GALLARDO, H. 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds. **Liquid Crystals**, 33, 997-1003, 2006.
- 64 BODEN, N.; MOVAGHAR, B. In **Handbook of Liquid Crystals**; DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H.W.; VILL, V., Eds.; Wiley-VHC: New York, 1998; Vol. 2B, p 781-798.
- 65 SIENKOWSKA, M.J.; MONOBE, H.; KASZYNSKI, P.; SHIMIZU, Y. Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole. **Journal of Materials Chemistry**, 17, 1392-1398, 2007.
- 66 VENKATESAN, K.; KOUWER, P.H.J.; YAGI, S.; MÜLLER, P.; SWAGER, T.M. Columnar mesophases from half-discoid platinum cyclometalated metallomesogens. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 400-407, 2008.
- 67 AMEERUNISHA, S.; ZACHARIAS, P.S. Characterization of simple photoresponsive systems and their applications to metal ion transport. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, 1679-1682, 1995.
- 68 MUKHERJEE, P.S.; DAS, N.; KRYSCHENKO, Y.K.; ARIF, A.M.; STANG, P.J. Design, Synthesis, and Crystallographic Studies of Neutral Platinum-Based Macrocycles Formed via Self-Assembly. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 2464-2473, 2004.
- 69 XIONG, C.X.; NIU, Y.S.; ZHOU, W.; DONG, L.J. Synthesis of aromatic diacyl chlorides from nitro aromatic acids. **Journal of Chemical Research**, 139-140, 2006.
- 70 WANG, S.; WANG, X.; LI, L.; ADVINCULA, R.C. Design, Synthesis, and Photochemical Behaviour of poly(benzylester) Dendrimers with Azobenzene Groups throughout Their Architecture. **Journal of Organic Chemistry**, 69, 9073-9084, 2004.
- 71 FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G.; TATCHELL, A. R. **Vogel's textbook of practical organic chemistry**. Longman Scientific & Technical.: New York, 1989.

- 72 MOGLIE, Y.; VITALE, C.; RADIVOY, G. Synthesis of azo compounds by nanosized iron-promoted reductive coupling of aromatic nitro compounds. **Tetrahedron letters**, 49, 1828-1831, 2008.
- 73 FIROUZABADI, H.; VESSAL, B.; NADERI, M. Bispyridinesilver permanganate $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{MnO}_4$: An Efficient Oxidizing Reagent for Organic Substrates. **Tetrahedron Letters**, 23, 1847-1850, 1982.
- 74 VEEN, J.V.; JEU, W.H.; GROBBEN, A.H.; BOVEN, J. Low Melting Liquid Crystalline p,p'-di-n-Alkylazoxy- and Azobenzenes. **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, 17, 291-301, 1972.
- 75 NOURELDIN, N.A.; BELLEGARDE, J.W. A Novel Method. The Synthesis of Ketones and Azobenzenes Using Supported Permanganate. **Synthesis**, 6, 939-942, 1999.
- 76 RAHMAN, L.; TSCHIERKE, C.; YUSOFF, M.; SILONG, S. Synthesis and liquid crystalline properties of a disc-shaped molecule with azobenzene at the periphery. **Tetrahedron Letters**, 46, 2303-2306, 2005.
- 77 LIM, Y.K.; LEE, K.S.; CHO, C.G. Novel Route to Azobenzenes via Pd-Catalyzed coupling reactions of Aryl Hydrazides with Aryl Halides, Followed by Direct Oxidations. **Organic Letters**, 5, 979-982, 2003.
- 78 LIM, Y.K.; CHOI, S.; PARK, K.B.; CHO, C.G. Synthesis of Novel 1,3,5-tris(aryloxy)benzenes via Pd-Catalyzed Couplings and Cu(I)-Mediated Direct Oxidations. **Journal of Organic Chemistry**, 69, 2603-2606, 2004.
- 79 ISHOW, E.; BROSSEAU, A.; CLAVIER, G.; NAKATANI, K.; PANSU, R.B.; VACHON, J.; TAUC, P.; CHAUVAT, D.; MENDONÇA, C.R.; PIOVESAN, E. Two-Photon Fluorescent Holographic Rewritable Micropatterning. **Journal of the American Chemical Society**, 129, 8970-8971, 2007.
- 80 HERSMIS, M.C.; SPIERING, A.J.H.; WATERVAL, R.J.M.; MEULDIJK, J.; VEKEMANS, J.A.J.M.; HULSHOF, H.A. 3,4,5-Tri-dodecyloxybenzoic Acid: Optimisation and Scale-Up of the Synthesis. **Organic Process Research & Development**, 5, 54-60, 2001.
- 81 GOTTLIEB, H.E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Traces Impurities. **Journal of Organic Chemistry**, 62, 7512-7515, 1997.
- 82 YELAMAGGAD, C.V.; ACHALKUMAR, A.S.; RAO, D.S.S.; PRASAD, S.K. A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris-(N-salicylideneaniline)s Existing in C_{3h} and C_s Keto-Enamine Forms. **Journal of Organic Chemistry**, 72, 8308-8318, 2007.

- 83 MURTHY, H.N.S.; SADASHIVA, B.K. Synthesis and mesomorphic properties of unsymmetrical bent-core compounds containing 1,3-phenylene or 2,7-naphthylene as the central unit. **Liquid Crystals**, 31, 1347-1356, 2004.
- 84 BIALECKA-FLORJANCZYK, E. A Simple Method for the Preparation of Substituted Phenoxyacrylic Acid Phenyl Esters. **Synthetic Communications**, 30, 4417-4424, 2000.
- 85 RUDOLPH-BÖHNER, S.; KRÜGER, M.; OESTERHELT, D.; MORODER, L.; NÄGELE, T.; WACHTVEITL, J. Photomodulation of conformational states of p-phenylazobenzyloxycarbonyl-L-proline and related peptides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 105, 235-248, 1997.
- 86 SUWINSKI, J.; SZCZEPANKIEWICZ, W. **1,3,4-Oxadiazoles**. **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**. Oxford: Pergamon Press, v. 5, p. 397-466, 2008.
- 87 CRISTIANO, R. **Materiais moleculares funcionais contendo N-heterociclos: Síntese e estudos de suas propriedades ópticas e térmicas**. 2008. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 88 HSU, H.; LIN, M.; LIN, W.; LAI, Y.; LIN, S. Novel Columnar Liquid Crystals with Nonidentical Peripheral Groups: 1,3,5-Triphenylethynyl-2,4,6-triphenylbenzene. **Chemistry of Materials**, 15, 2115-2118, 2003.
- 89 CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. **Liquid Crystals**, 32, 15-25, 2005.
- 90 HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. Effect of counterions on the thermotropic and thermochromic properties of ionic liquid crystals. **Liquid Crystals**, 31, 697-703, 2004.
- 91 GÜROL, I.; AHSEN, V. Synthesis, Mesomorphism, and Spectroscopic Characterization of New Schiff Bases and Their Cu(II), Pd(II) Complexes. **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, 442, 103-118, 2005.
- 92 BIDDLE, H.C. The melting Point of Ethyl Gallate. **Journal of the American Chemical Society**, 35, 96, 1913.
- 93 LI, J.; XIN, H.; LI, M. Synthesis and mesomorphic behaviour of novel discotic *meso*-tetra(3,4,5-*n*-trialkoxybenzoylaminophenyl)porphyrins. **Liquid Crystals**, 33, 913-919, 2006.
- 94 TERAZZI, E.; GUÉNÉE, L.; MORGANTINI, P.; BERNARDINELLI, G.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; PIGUET, C. Tuning the Polarization Along Linear Polyaromatic Strands for Rationally Inducing Mesomorphism in Lanthanide Nitrate Complexes. **Chemistry. A European Journal**, 13, 1674-1691, 2007.

- 95 LIN, Y.; LAI, C.K.; CHANG, Y.; LIU, K. Formation of hexagonal columnar phases by heterocyclic pyrimidine derivatives. **Liquid Crystals**, 29, 237-242, 2002.
- 96 KRAFT, A.; OSTEROD, F.; FRÖHLICH, R. Bidirectional Association of Branched Noncovalent Complexes of Tetrazoles and 1,3,5-Tris(4,5-dihydroimidazol-2-yl)benzene in Solution. **Journal of Organic Chemistry**, 64, 6425-6433, 1999.